

Trimethylphosphan-Komplexe des Nickels, Cobalts und Eisens – Modellverbindungen für die Homogenkatalyse

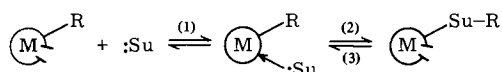
Von Hans-Friedrich Klein^[*]

Einer der größten Erfolge der Organometallchemie in den letzten zehn Jahren war der experimentelle Nachweis, daß die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung thermodynamisch etwa ebenso stabil ist wie die Hauptgruppenmetall-Kohlenstoff-Bindung. Der vorliegende Beitrag zeigt, wie einfache Alkynickel-, -cobalt- und -eisen-Komplexe durch kinetische Stabilisierung mit Trimethylphosphan und anderen Neutralliganden erhalten werden und welche Informationen diese Modellverbindungen über das Geschehen in homogenkatalytischen Prozessen vermitteln können.

1. Einleitung

1.1. Schlüsselreaktionen an der M—C-Bindung

Eine größere Gruppe praktisch wichtiger Katalyse-Prozesse in homogener Phase^[1-3] läßt sich in ihren wesentlichen Teilschritten durch das folgende Schema beschreiben:

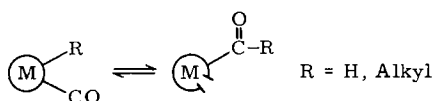


Ein Übergangsmetall-Zentrum M, in Lösung durch Liganden oder Lösungsmittelmoleküle geschützt (Kreis), ist mit einer Gruppe R substituiert. In den interessanten Fällen ist R Wasserstoff oder Alkyl. Substratmoleküle :Su setzen sich um, indem sie einen freien Koordinationsplatz am Metall einnehmen („Lücke“ im Kreis) und dann in der ersten Koordinationssphäre mit R reagieren. Wir betrachten formal:

Reversible Koordination ungesättigter Substratmoleküle [Reaktion (1)],

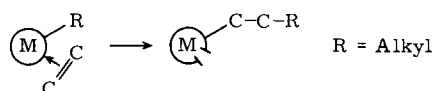
Einschiebungsreaktion [Reaktion (2)],

reversibel: z. B.



(„Oxo-Synthese“, Fischer-Tropsch-Synthese)

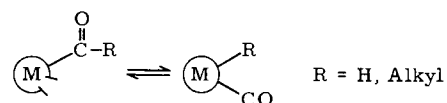
irreversibel: z. B.



(Olefin-Oligomerisation, Ziegler-Natta-Polymerisation)

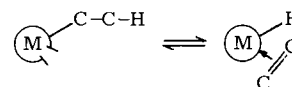
Eliminierungsreaktion [Reaktion (3)],
reversibel:

z. B. Decarbonylierung

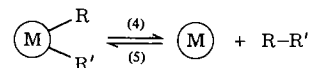


und β -Eliminierung

(Ablösen einer Polyethylen-Kette vom Metallzentrum)



Zwei σ -gebundene Gruppen R am Metall können sich nach Gl. (4) unter Kupplung ablösen. Weil sich die formale Oxidationszahl des Metalls dabei um zwei Einheiten verringert, ist für diesen Vorgang die Bezeichnung „reduktive Eliminierung“ üblich geworden. Notwendige Voraussetzung ist die *cis*-Stellung von R und R'.



R = R' = H: z. B. bei der Hydrierung von Olefinen; R = H, R' = Alkyl: Reversible C—H-Spaltung von Kohlenwasserstoffen; R = R' = Alkyl: Reversible C—C-Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

Die beiden zuletzt genannten Prozesse gehören zur Zeit zu den größten Herausforderungen der Organometallchemie. Insbesondere steht die Aktivierung von Aliphaten an Übergangsmetallzentren [Gl. (5)] erst am Beginn einer Entwicklung, in die große Hoffnungen gesetzt werden.

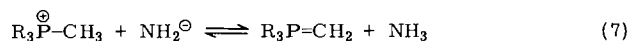
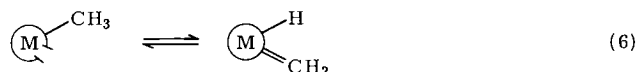
Wie aus diesen Beispielen hervorgeht, stehen die labile, reaktive Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung und ihre wahrscheinlichsten Zerfallsreaktionen im Mittelpunkt des Interesses; erste Daten von Bindungsenergien^[3,4] haben gezeigt, daß Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen in den Nebengruppen nicht weniger stabil sind als in den Hauptgruppen des Periodensystems der Elemente. Wir wenden uns daher der Frage

[*] Prof. Dr. H.-F. Klein
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

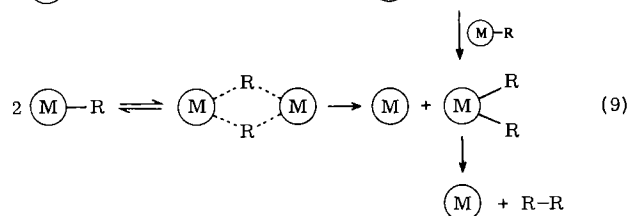
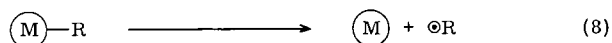
zu, unter welchen Bedingungen Alkylmetall-Verbindungen kinetisch instabil werden.

1.2. σ -Methylmetall-Verbindungen

Um die β -Eliminierung als bevorzugten Zerfallsweg von Alkylmetall-Komplexen zu umgehen, müssen organische Gruppen vom Typ $\text{CH}_2\text{-X}$ verwendet werden ($\text{X}=\text{H}$, C_6H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, etc.)^[5,6]. Im einfachsten Fall der Methylmetall-Komplexe ist ein weiterer Zerfallsweg gangbar: Eine Methylgruppe an einem basischen Metallzentrum mit freiem Koordinationsplatz kann sich durch Wanderung eines Protons in eine Hydridocarbon-Funktion umwandeln.



Der Nachweis dieser α -Eliminierung wurde erst in den letzten Jahren erbracht^[6], während die Rückreaktion schon länger bekannt ist^[7]. Eine Beschreibung durch doppelte Bindung des Carben-Fragmentes macht deutlich, daß das Gleichgewicht (6) sich vom Säure-Base-Gleichgewicht (7) wesentlich nur dadurch unterscheidet, daß es sich in (7) um eine zugesetzte Base handelt, während in (6) die Metallbase intramolekular reagiert.



Weitere Zerfallsmöglichkeiten sind die radikalische Spaltung (8) und die Disproportionierung (9). Im Unterschied zu (9) benötigt (8) zunächst keinen freien Koordinationsplatz; die Reaktion wird wesentlich vom Erscheinungspotential des Radikals R^{\ominus} bestimmt. In diesem Sinne sind z. B. Benzylmetall-Verbindungen labiler als die entsprechenden Methylverbindungen.

Das hier gewählte Prinzip der Stabilisierung von Methylverbindungen des Nickels, Cobalts und Eisens geht von der Annahme aus, daß es in allen bekannten Oxidationsstufen dieser Metalle möglich ist, sämtliche Koordinationsplätze durch kleine Liganden zu blockieren, ohne daß sterische Probleme auftreten. Die Zahl der Koordinationsplätze geht aus der Edelgasregel (18-Elektronen-Regel) hervor.

In Komplexen mit katalytisch aktiven Metallzentren ist außerdem eine möglichst geringe Reaktivität des koordinierten Liganden wünschenswert.

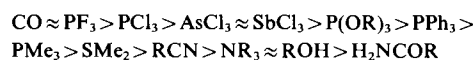
1.3. Trimethylphosphan

Das Prinzip permethylierter Grundkörper hat in der Organometallchemie eine lange Tradition^[8]. Es läßt sich bei den Phosphanen, die bewährte Liganden für Übergangsmetalle

sind, mit Vorteil anwenden: Trimethylphosphan ist das sterisch anspruchsloseste Triorganophosphan, es bildet stabile Metallkomplexe, Reaktionen am koordinierten Liganden sind so gut wie nicht bekannt, und seine hohe Symmetrie in Komplexen (lokal C_{3v}) erleichtert spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR).

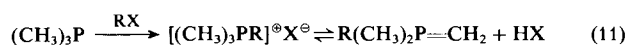
Der Raumbedarf von Phosphanliganden wird von *Tolman*^[9] durch den Öffnungswinkel θ eines Kegels mit der Spitze am Metall angegeben, der die van-der-Waals-Grenzen der Substituenten am P-Atom einhüllt. Der für Nickel(0)-Komplexe angegebene Wert des Trimethylphosphans, $\theta = 118^\circ$ mit $d(\text{NiP}) = 228 \text{ pm}^{[9]}$, ist wesentlich kleiner als die Werte anderer Triorganophosphate: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\theta = 132^\circ$; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\theta = 145^\circ$. In Cobalt- und Eisenkomplexen [$d(\text{CoP}) = 218 \text{ pm}^{[10]}$, $d(\text{FeP}) = 224 \text{ pm}^{[11]}$] sind für Trimethylphosphan etwas höhere θ -Werte anzusetzen. Trotzdem lassen sich Salze eines stabilen FeCH_3L_5 -Kations ($\text{L} = \text{PMe}_3$)^[12] herstellen. Der für den präparativen Chemiker wichtige minimale Raumbedarf von Phosphanliganden läßt sich allerdings nur schwer abschätzen.

Trimethylphosphan ist eine Base ($\text{pK}_a = 8.65$; zum Vergleich: Me_3N 9.80, Pyridin 5.25). In Komplexen ist es als σ -Donor ein guter Ligand für Metalle in hohen Oxidationsstufen, während seine Stellung in der Reihe der π -Säuren



keine Affinität zu niederwertigen Metallen erwarten läßt^[13]. Allerdings dürfen diese an Carbonylmetall-Komplexen gewonnenen Erkenntnisse nicht auf carbonylfreie Systeme übertragen werden, da sowohl die Art des Zentralmetalls als auch die Gesamtheit der Liganden-Einflüsse im Komplex zu berücksichtigen sind^[14]. Das σ -Donor/ π -Acceptor-Verhalten eines Liganden ist keine konstante Eigenschaft.

Die Reaktionen von Trimethylphosphan mit Elektrophilen sind lange bekannt:



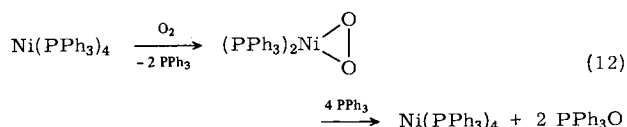
$\text{X} = \text{Halogen, etc.}$

Der reversiblen Protonierung (10) entspricht die Quaternisierung (11), die bei anschließender Einwirkung von Base aber nicht zu den Ausgangsstoffen, sondern zum Alkyldenphosphoran führt. Beide Reaktionen sind am komplex gebundenen Liganden als Folge seines Phosphonium-Charakters erschwert.

Nucleophile reagieren mit Trimethylphosphan im allgemeinen nicht. Nur die stärksten Organometall-Basen, z. B. *tert*-Butyllithium, können es deprotonieren^[15,16]. Diese Reaktion sollte am komplex gebundenen Liganden erleichtert sein. Da aber der konkurrierende Angriff am Metall meist rascher ist, gibt es für eine saubere Deprotonierung komplex gebundener Trialkylphosphane bisher kein Beispiel.

Die Oxidation von Trimethylphosphan durch Sauerstoff zum Trimethylphosphanoxid – unter Normalbedingungen eine langsame Reaktion – wird in Komplexen vieler Metalle durch Redox-Katalyse beschleunigt. Bei einigen Umsetzungen konnten Peroxo-Komplexe isoliert werden^[17], z. B. ein

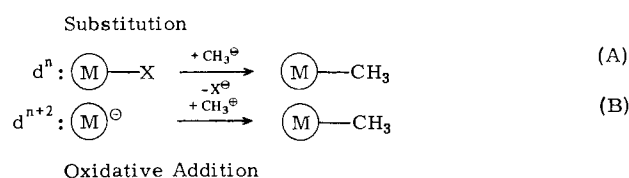
Triphenylphosphan-Komplex bei der Reaktionsfolge (12)^[18].



Diese Reaktionen begründen die Luftempfindlichkeit vieler Phosphan-Komplexe.

1.4. Herstellung von Methylmetall-Verbindungen

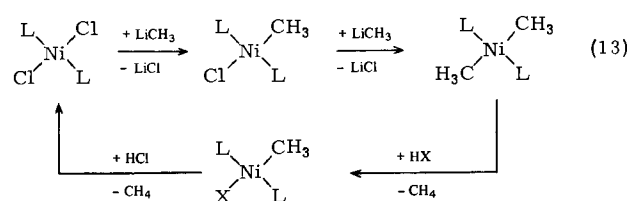
Eine Methylmetall-Funktion läßt sich auf zwei Arten herstellen: (A) durch anionische Alkylierung, z. B. durch Austausch von Halogenid-Liganden mit Methylolithium oder Methylmagnesiumbromid, und (B) durch kationische Methylierung mit Reagentien wie Methyljodid oder -tosylat. Sollen beide Reaktionswege zum gleichen Produkt führen, dann verlangt Weg (B) ein komplexes Anion M^\ominus mit einer um zwei Einheiten niedrigeren Oxidationsstufe des Metalls (d^{n+2}), da das bindende Elektronenpaar bei der formalen Heterolyse im Reaktionsprodukt an den C-gebundenen Liganden übergeht. Reaktion (B) wird daher als oxidative Addition bezeichnet.



2. Quadratisch-planare Komplexe

2.1. Einkernige Komplexe

Die gebräuchliche Methode zur Herstellung von Alkyl(phosphan)nickel-Komplexen ist die anionische Alkylierung von Bis(phosphan)nickel-dihalogenid mit Organoalkalimetall-, Grignard- oder Organoaluminium-Verbindungen^[23]. Methylolithium ergibt nach (13) Methyl- und Dimethylnickel-Komplexe mit hohen Ausbeuten in beiden Stufen^[21].

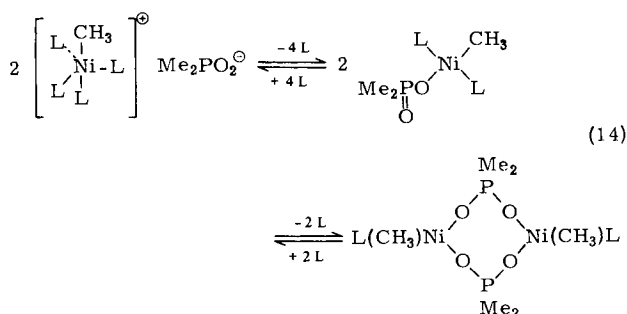


L = PMe_3
X = OH, OCH_3 , OC_6H_5 , OSiMe_3 , SMe, O_2CCH_3 , F, etc.

Der stufenweisen Alkylierung entspricht eine zweistufige Protonolyse der NiCH_3 -Funktionen: Alkohole oder Wasser lösen nur die eine $\text{Ni}-\text{C}$ -Bindung, während die andere erst mit starken Mineralsäuren unter Methan-Abspaltung reagiert^[21]. In der hohen Reaktivität der *trans*-Dialkylmetall-Gruppierung zeigt sich der *trans*-Einfluß der Alkyliganden; die Stabilität von Monomethylnickel-Verbindungen in (O_2 -

freier) wäßriger Lösung ist der von Methylquecksilber-Verbindungen vergleichbar^[24]. Als 16-Elektronen-Komplexe können quadratisch-planare Ni^{II} -Verbindungen einen weiteren Liganden addieren und eine trigonal-bipyramidale Geometrie annehmen (siehe Abschnitt 3). Nach (14) können sie aber auch Phosphanliganden abgeben. Beide Reaktionen bewirken einen raschen Austausch von Liganden, der sich mit dynamischen spektroskopischen Methoden gut verfolgen läßt^[19-22].

Beim Methylnickel-dimethylphosphinat ist die monomere Form nur in Lösung nachzuweisen; isolierbar sind die ligandenreicheren und -ärmeren Komplexe.

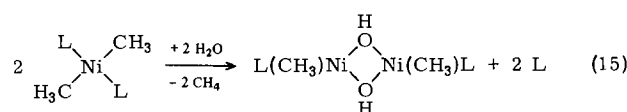


Der zweikernige Dimethylphosphinat-Komplex wird mit Phosphan im unpolaren Medium zum einkernigen Komplex gespalten; bei guter Anionen-Solvatation im polaren Medium wird das pentakoordinierte Kation zugänglich.

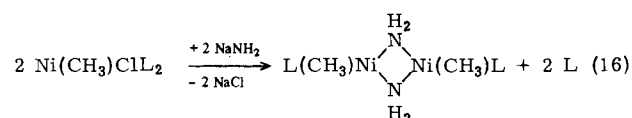
2.2. Zweikernige Komplexe in *cis*- und *trans*-Form

Zum Aufbau zweikerniger Methylnickel-Verbindungen eignen sich mehrere Reaktionstypen^[25,26]:

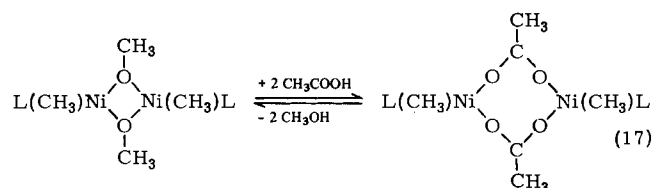
a) Protonolyse von Dimethylnickel-Verbindungen, z. B.



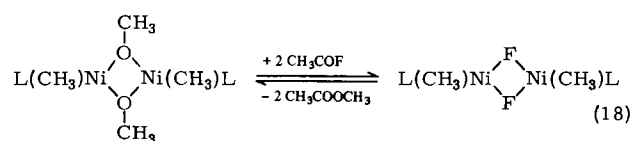
b) Austausch von Halogenid in Methylnickel-halogeniden, z. B.



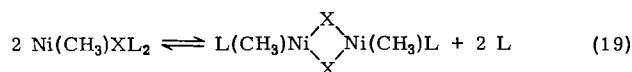
c) Austausch anionischer Brücken im Gleichgewicht, z. B.



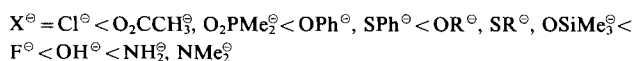
d) Umesterung, z. B.



Die Untersuchung einer großen Zahl von Methylnickel-Verbindungen^[25-28] hat ergeben, daß im Gleichgewicht (19)

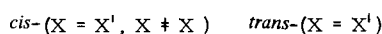
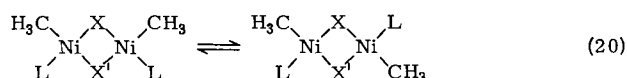


die Tendenz zur Bildung anionisch verbrückter Komplexe in der Reihe der Anionen



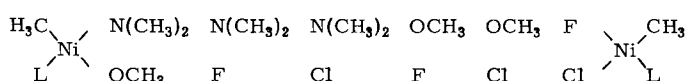
zunimmt.

Die quadratisch-planare Umgebung der Nickelzentren ermöglicht die Bildung von *cis*- und *trans*-Verbindungen. Besonders in zweikernigen Verbindungen mit viergliedrigem Ring treten Gleichgewichte zwischen *cis*- und *trans*-Form auf^[29].

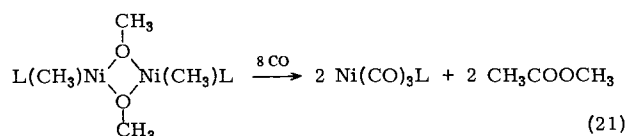


Dimeres Methyl(trimethylphosphan)nickelamid kristallisiert in der *trans*-Form. Nach dem Auflösen in Pyridin ($\epsilon = 12.3$) isomerisiert es bei 30 °C in wenigen Stunden bis zu einem Gleichgewichtsanteil von 36% *cis*-Form. In Toluol liegen im Gleichgewicht nur 20% *cis*-Form vor. Für eine Reihe von Lösungsmitteln ist der Molenbruch der stärker polaren *cis*-Form im Gleichgewicht etwa proportional der Dielektrizitätskonstante, in der Art einer linearen Freie-Enthalpie-Beziehung^[30].

Bei zweikernigen Methylnickel-Verbindungen mit ungleichen Brückenliganden ($X \neq X'$) sind nur *cis*-Isomere bekannt. Dabei nimmt der Brückenligand mit der geringeren Tendenz zur Brückenbildung die Position gegenüber den beiden Methylgruppen ein:



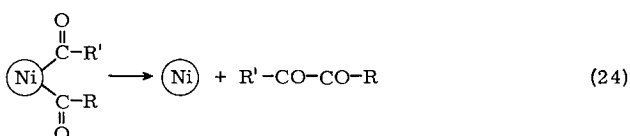
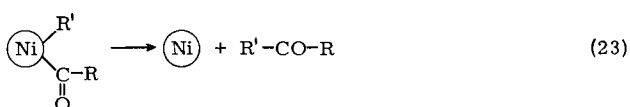
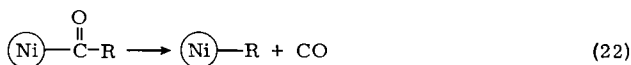
Einfache Olefine wie Ethylen oder Propen beeinflussen die Lage der Gleichgewichte (19) nur wenig. Trotz der vielfachen Möglichkeiten einer Koordination am Nickel wird keine Insertion von Olefin in die Ni—CH₃-Bindung beobachtet. Mit Kohlenmonoxid dagegen reagieren alle zweikernigen Methylnickel-Verbindungen schon bei tiefen Temperaturen^[31]: Methyl- oder Acetylnickel-Verbindungen werden nicht gefunden, wohl aber die Produkte einer reduktiven Eliminierung, z. B. nach Gl. (21).



Die Insertion von CO in Ni—C-Bindungen ließ sich aber an einkernigen Methylnickel-halogeniden bequem studieren.

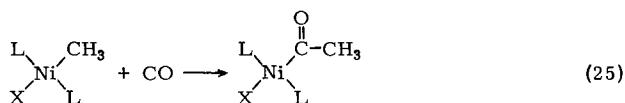
2.3. Acetylnickel-Verbindungen

Gleichgewichte der Carbonylierung und Decarbonylierung sind durch die Arbeiten von *Chatt* et al.^[32] bei Organoplatin- und -palladium-Komplexen lange bekannt. Die Isolierung stabiler Acylnickel-Komplexe war bis vor einigen Jahren nur in Ausnahmefällen gelungen^[33]; in der Regel wurde sie entweder durch eine dominierende Decarbonylierung (22) oder durch die C—C-Verknüpfungsreaktionen (23) und (24) am Nickelzentrum vereitelt^[34].



Die Normaldruck-Carbonylierung von Methylnickel-halogeniden mit Trimethylphosphan-Liganden ergibt dagegen nach (25) stabile Acetylnickel-Komplexe^[35].

In Lösung sind Acetyl- wie Methylnickel-halogenide durch *trans*-Konfiguration und intermolekularen Austausch



von Liganden gekennzeichnet. Der *trans*-quadratisch-planare Aufbau von Acetylbis(trimethylphosphan)nickel-chlorid wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[36].

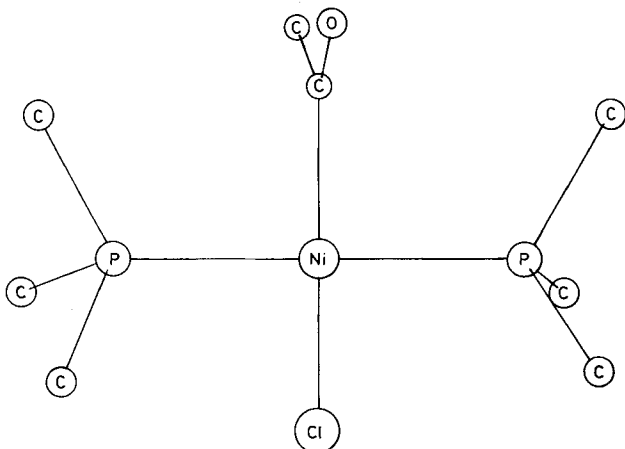
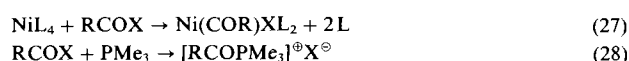


Abb. 1. Struktur von *trans*-Ni(COCH₃)Cl(PMe₃)₂ (vgl. [36]).

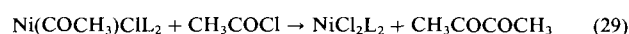
Die CO-Bindung der ketonartigen CO-Gruppe bildet mit der Koordinationsebene des Nickels einen rechten Winkel. Der Ni—C-Abstand ist um 10 pm kürzer als in ähnlich gebauten Methylnickel-Komplexen^[37] und läßt auf π -Bindungsverstärkung schließen. Die C—C-Bindung ist länger als in Ketonen, was eine leichte Mobilisierung des CO-Fragmentes andeutet. Präparativ gelingt die Decarbonylierung mit CO-Acceptoren wie Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) nach Gl. (26).

Acylnickel-Verbindungen sind vor allem deshalb interessant, weil sie in Katalysecyclen der folgenden Art eine zentrale Stellung einnehmen: a) oxidative Addition am Nickel(0)-Komplex, b) CO-Insertion in die Ni—C-Bindung, c) reduktive Eliminierung zurück zur Nickel(0)-Stufe. In diesem Zusammenhang ist die Reaktion von Acylhalogeniden mit Nickel(0)-Komplexen vielfach untersucht worden; sie führte meist zu Decarbonylierungs-Produkten^[38]. Dies erscheint nun verständlich, da die konkurrierende Reaktion (26) relativ rasch ist. Eine kationische Acylierung von Nickel(0)-Komplexen hat dann Erfolg, wenn die oxidative Addition nach Gl. (27) rascher ist als ihre beiden Konkurrenzreaktionen: die Decarbonylierung nach Gl. (26) und die Quaternisierung des Trialkylphosphans nach Gl. (28) zum Acylphosphoniumsalz^[35].



Das Acylphosphoniumsalz acyliert den Nickel(0)-Komplex zwar ebenfalls, aber so langsam, daß die Decarbonylierung nach Gl. (26) dominiert.

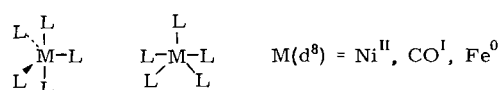
Eine weitere Konkurrenzreaktion, die C—C-Verknüpfung durch Angriff von Acylhalogenid auf die „umgepolte“ Acylnickel-Funktion nach Gl. (29), läuft erst bei höheren Temperaturen ab.



Bis jetzt sind mehrere Synthesen von Acylnickel-Verbindungen nach Gl. (27) gelungen^[39]. Dieser Weg ist auch zur Darstellung von Benzoyl- und Phenylnickel-halogeniden geeignet^[40].

3. Trigonal-bipyramidale Komplexe

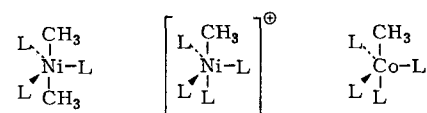
Pentakoordinierte Moleküle oder Komplexe bilden im Grundzustand eine trigonale Bipyramide oder eine quadratische Pyramide; die Energieunterschiede zwischen beiden Formen sind gering^[41], besonders bei Komplexen mit fünf gleichen Liganden.



Typisch für solche Moleküle ist ein dynamisches Verhalten, das durch intramolekularen Platzwechsel der Substituenten oder Liganden im Sinne einer Pseudorotation (Berry-Mechanismus, Turnstile-Mechanismus) gekennzeichnet ist^[42].

Bei den Methylnickel-Verbindungen lassen sich die 18-Elektronen-Systeme durch Addition von Trimethylphosphan an koordinativ ungesättigte Komplexe reversibel dar-

stellen [vgl. Gl. (14), Rückreaktion]. Dagegen ist von den isoelektronischen Methylcobalt(I)-Verbindungen nur der 18-Elektronen-Komplex CoCH_3L_4 existenzfähig.



Im Dimethyltris(trimethylphosphan)nickel besetzen die Methylgruppen im Grundzustand die axialen Positionen; der intermolekulare Ligandenaustausch wird leichter aktiviert als die Pseudorotation^[21]. Im Methylnickel-Kation läßt sich die Pseudorotation spektroskopisch nachweisen; sie wird erst im Stadium rascher Bewegung vom intermolekularen Austausch überlagert^[43]. Die isoelektronische Neutralverbindung CoCH_3L_4 schließlich zeigt im untersuchten Temperaturbereich nur die Pseudorotation^[44]. Trotz der unterschiedlichen Ionenladung^[45] wird für beide intramolekularen Bewegungen die gleiche Aktivierungsenergie (50–55 kJ/mol) ermittelt und die Gültigkeit des Isosterie-Prinzips für diesen Komplexotyp gezeigt (Abb. 2).

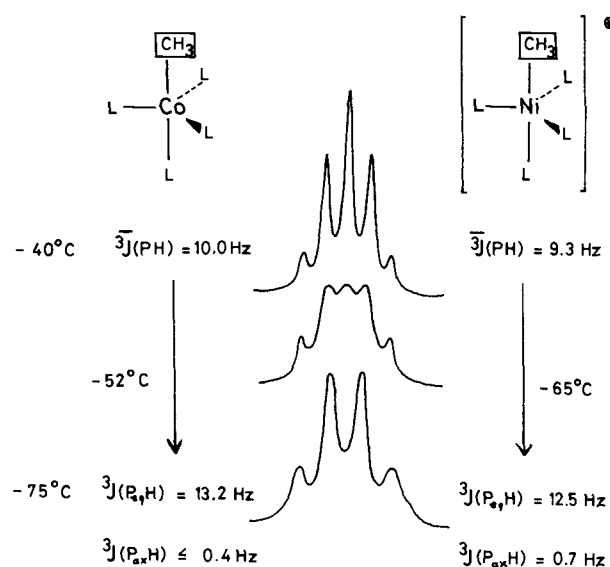
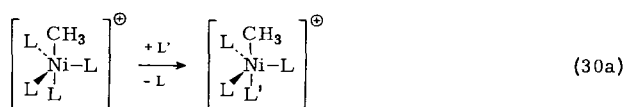


Abb. 2. Durch Pseudorotation verursachte Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren der isosteren Methylverbindungen CoCH_3L_4 und $[\text{NiCH}_3\text{L}_4]^{\oplus}$ in Toluol bzw. CH_2Cl_2 ($\text{L} = \text{PMe}_3$).

Der *trans*-Einfluß der axialen Methylgruppe bewirkt, daß neu eintretende Liganden ($\text{L}' = \text{CO}$ oder $\text{P}(\text{OMe})_3$) regioselektiv die zweite axiale Position besetzen; die Zweitsubstitution ist für $\text{L}' = \text{P}(\text{OMe})_3$ deutlich erschwert.



Im Gegensatz zum 18-Elektronen-Komplex $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{L}_3$ hat die 17-Elektronen-Verbindung $\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{L}_3$ ^[46] *cis*-Konfiguration. Für die äquatoriale Stellung beider Methylgruppen spricht zum einen, daß durch Protonolyse unspezifisch eine oder beide Methylgruppen abgelöst werden, zum anderen

Die gleiche Tendenz zeigt sich beim Säurecharakter der Metall-Wasserstoff-Funktion. Die Deprotonierung von $\text{CoH}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ gelingt noch mit Kaliumhydrid^[55]; die Trimethylphosphan-Komplexe CoHL_4 und FeH_2L_4 widerstehen dem Angriff starker Basen^[51].

6. Tetraedrische Komplexe ML_4

Metall- d^8 -Konfiguration: Bis(phosphan)nickel(II)-halogenide nehmen je nach Art der einzähnigen Liganden eine quadratisch-planare oder eine tetraedrische Konfiguration an und sind diamagnetisch bzw. paramagnetisch. Der Übergang zwischen beiden Formen läßt sich bei manchen Verbindungen bereits durch Verändern der Umgebung (Solvatation, Kristallgitter) induzieren^[61]. Die interessante Frage nach den magnetischen Eigenschaften eines Tetrakis(trimethylphosphan)nickel-Dikations ist noch offen, da es sich im Gleichgewicht mit dem bevorzugten $[\text{NiL}_5]^{2+}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$)^[62] bisher nicht vollständig charakterisieren ließ. Dagegen muß das isoelektronische $[\text{CoL}_4]^+$ -Kation wegen seines magnetischen Moments tetraedrisch gebaut sein; ein diamagnetisches Kation $[\text{CoL}_5]^+$ läßt sich mit Trimethylphosphan-Li-

ne Rückschlüsse auf eine Jahn-Teller-Verzerrung, die in der d^9 -Konfiguration der Metall-Valenzelektronen erwartet werden kann. Das ESR-Spektrum (77 K) zeigt nur eine isotrope Linie ($g = 2.12$).

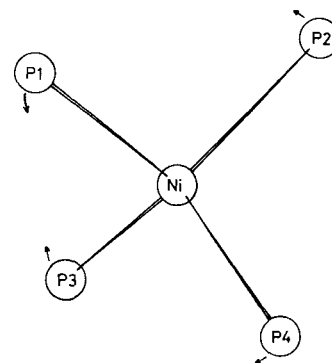


Abb. 3. Verzerrung des NiP_4 -Tetraeders im Kation $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]^+$; $\text{P1NiP3 } 104.6(1)^\circ$, $\text{P2NiP4 } 119.9(1)^\circ$.

Günstigere Relaxations-Bedingungen des isosteren $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ und eine gut aufgelöste Hyperfeinstruktur im

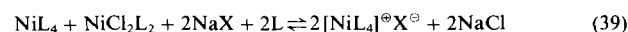
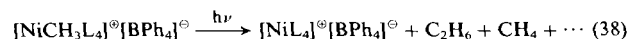
Tabelle 1. Existenzbereich tetraedrischer Trimethylphosphan-Komplexe ($\text{L} = \text{PMe}_3$). (Spezies in eckigen Klammern sind bisher nicht isoliert worden.)

Elektronen	16	17	18	16	17	18	16	17	18
$\text{M}(d^8)$	FeL_4		$[\text{FeL}_5]$	CoL_4^+		$[\text{CoL}_5^+]$	NiL_4^{2+}		$[\text{NiL}_5^+]$
$\text{M}(d^9)$		$[\text{FeL}_5^+]$			CoL_4			NiL_4^+	
$\text{M}(d^{10})$	$[\text{FeL}_5^{2+}]$		$[\text{FeL}_4^{2+}]$	$[\text{CoL}_5^+]$		CoL_4^+	$[\text{NiL}_3]$		NiL_4

ganden allein nicht herstellen^[63] (Übersicht siehe Tabelle 1).

Dies spricht dafür, daß auch das Neutalmolekül in dieser Reihe, FeL_4 , paramagnetisch sein sollte^[53,64]. Sein Nachweis im Gleichgewicht einer intramolekularen oxidativen Addition (siehe Abschnitt 8) gelang bisher nur indirekt. Die 18-Elektronen-Verbindung FeL_5 ließ sich mit Trimethylphosphan-Liganden ebenfalls nicht darstellen, während Phosphit-Komplexe analoger Zusammensetzung bekannt sind^[52,54,65].

Metall- d^9 -Konfiguration: Lösungen von Methyltetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-tetraphenylborat entwickeln am diffusen Tageslicht Ethan und Methan. Nach (38) bildet sich ein Salz des Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(I)-Kations^[66].



$\text{L} = \text{PMe}_3$, $\text{X} = \text{BPh}_4$, BF_4 , PF_6

Im Unterschied zu den bekannten Nickel(I)-Komplexen NiXL_3 [$\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{Halogen}$]^[67] ist ein analoger Trimethylphosphan-Komplex nicht darstellbar. Erst wenn man die Halogenid-Liganden ausfällt, entsteht im Redox-Gleichgewicht (39) der kationische Nickel(I)-Komplex.

Im Kristallgitter des Kations $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]^+$ (Abb. 3) weichen die Winkel nur sehr wenig von der idealen tetraedrischen Geometrie des NiP_4 -Skeletts ab und ermöglichen kei-

ESR-Spektrum (4 K, Toluol-Glas)^[68] lassen zwei Sätze von acht Linien ($I_{\text{Co}} = 7/2$) erkennen (Abb. 4). $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ hat demnach im Grundzustand axiale Symmetrie, wie sie auch für $\text{Co}(\text{CO})_4$ in Tieftemperatur-Matrices ermittelt wurde^[69].

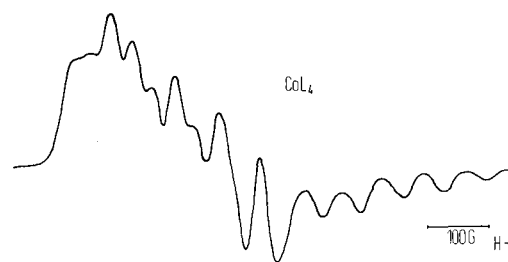
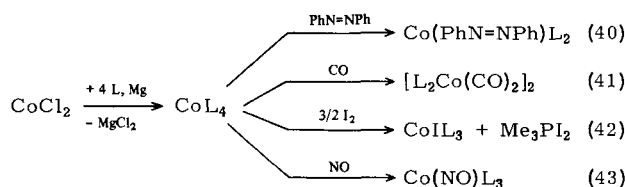
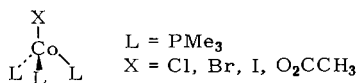


Abb. 4. ESR-Spektrum von $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (Toluol-Glas, 4 K).

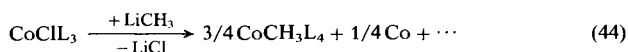
Die Reduktion des Systems $\text{CoCl}_2/4\text{PMe}_3/\text{THF}$ (= Tetrahydrofuran) mit Magnesium nach Art einer Grignard-Reaktion ergibt unter Argon (nicht unter Stickstoff, siehe Abschnitt 10) in hohen Ausbeuten Tetrakis(trimethylphosphan)-cobalt(0)^[44].



Bei Substitutionsreaktionen kann der paramagnetische Valenzzustand von $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ erhalten bleiben (40) oder durch Dimerisierung (41) oder durch Eintritt eines Drei-Elektronen-Liganden wie NO (43) verlorengehen. Halogene oxidieren bei vorsichtiger Umsetzung den Metallkomplex und den freierwährenden Phosphanliganden (42). Die magnetischen Eigenschaften der Cobalt(I)-halogenide^[63] ($\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3.0$ bis 3.2) sprechen für C_{3v} -Symmetrie des CoXP_3 -Skeletts, die auch mit anderen Phosphanliganden bevorzugt ist^[70].



Dagegen ist eine Methylcobalt-Verbindung gleicher Zusammensetzung nicht existenzfähig^[44].



Beim Versuch einer Darstellung nach Reaktion (44) erhält man beim Auftauen so lange Cobalt, bis genügend Phosphanliganden für die 18-Elektronen-Verbindung CoCH_3L_4 zur Verfügung stehen.

In der Reihe tetraedrischer Trimethylphosphan-Komplexe ML_4 läßt sich der Einfluß wachsender Elektronendichte IR-spektroskopisch an den Banden des komplex gebundenen Trimethylphosphans feststellen. Abbildung 5 enthält alle im angegebenen Bereich beobachteten Ligand-Schwingungen mit Ausnahme der intensitätsschwachen Metall-Phosphor-

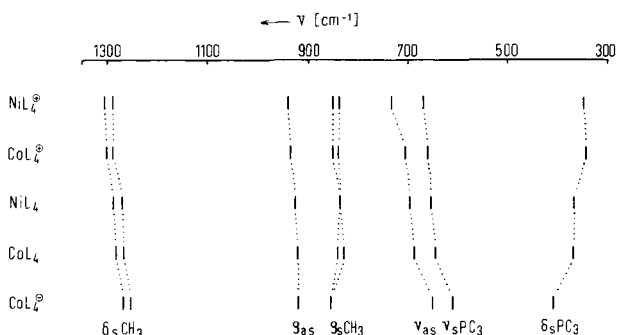
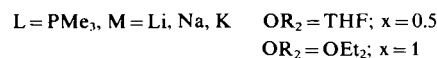


Abb. 5. Reihenfolge wachsender Elektronendichte in tetraedrischen Komplexen $\text{M}(\text{PMe}_3)_4$, aus den angegebenen IR-Banden abgeleitet.

Valenzschwingungen ($\nu(\text{M}-\text{P}) = 300\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$). Nach Goubeau et al.^[71] gilt zumindest die PC_3 -Valenzschwingung als verlässlicher Anzeiger elektronischer Veränderungen im Trimethylphosphan-Liganden. Aber auch die übrigen Banden verschieben sich in der Reihe (von oben nach unten in Abb. 5) in charakteristischer Weise und als Folge einer wachsenden Induktion negativer Ladung aus dem Komplexzentrum in das $\text{P}-\text{C}-\text{H}$ -Bindungssystem hinein. Es muß hier offenbleiben, ob nur das σ -Bindungsskelett betroffen ist oder ob auch zusätzliche π -Bindungsanteile zwischen Metall und Phosphor eine Rolle spielen, die durchaus größer sein können, als sie in Phosphan-Carbonyl-Komplexen abgeschätzt wurden^[72]. Entgegen allen Erwartungen ergab sich aus den Eigenschaften der in Abbildung 5 angeführten Komplexe keine in gleicher Reihenfolge zunehmende Dissoziation von Trimethylphosphan-Liganden.

Metall-d¹⁰-Konfiguration: Die Neutralverbindungen NiL_4 ^[51,60] und CoL_4 ^[44] sind im Vakuum sublimierbar^[73], und selbst die Alkalimetall-cobaltate MCoL_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) verlieren unter gleichen Bedingungen (80°C , 0.1 Torr) nicht mehr Phosphanligand als die übrigen Komplexe in Abbildung 5. Die thermische Stabilität anionischer Komplexe ist besonders bemerkenswert, da auf der Cobaltat-Stufe eine Grenze der Beladung tetraedrischer Trimethylphosphan-Komplexe erreicht ist^[47] [Gl. (45)].



Nach Gl. (45) erhält man gelbe bis orangerote Feststoffe mit interessanten thermochromen und solvatochromen Eigenschaften: Im Grenzfall tiefer Temperaturen werden die Ether-Lösungen orange und diamagnetisch. Bei 20°C und schlechter Kationen-Solvatation, z. B. in Pentan, beobachtet man Braunfärbung durch CoL_4 und eine Trübung der Lösung durch feinverteiltes Alkalimetall. Diese Lösungen zeigen nach dem Abschrecken das ESR-Signal von CoL_4 (Abb. 4).

Drei Variable begünstigen die Bildung der Alkalimetall-cobaltate:

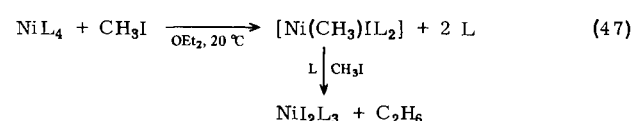
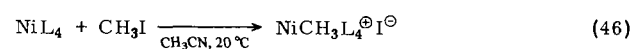
- Erniedrigung der Temperatur,
- Erhöhung der Konzentration an Ether, oder noch wirksamer: an THF,
- Erhöhung des Reduktionspotentials des Alkalimetalls: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$.

Damit gehört das Anion CoL_4^\ominus zu den stärksten löslichen Reduktionsmitteln, die wir kennen. Benzophenon oder Naphthalin werden bereits bei -30°C in ihre Radikalanionen umgewandelt, Butadien und Isopren werden wirksam polymerisiert. Allerdings ist nicht einfach zu entscheiden, welches die aktive Spezies ist: das Cobaltat-Ion oder das feinverteilte Alkalimetall.

Die Alkalimetall-cobaltate sind starke Basen und sehr aktive Nucleophile. Ihre Reaktionen mit organischen oder anorganischen Elektrophilen und selbst die einfache Protonierung folgen dem Schema einer oxidativen Addition^[47].

7. Oxidative Additionen

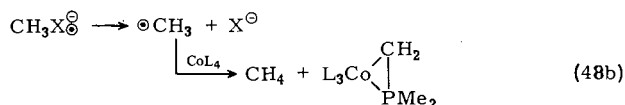
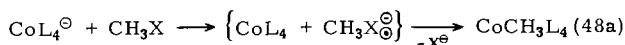
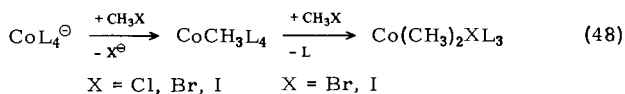
Metall-d¹⁰-Konfiguration: Eine oxidative Addition an Tetraakis(trimethylphosphan)nickel(0) gelingt nach Gl. (46) nur im polaren Medium.



Unter den Bedingungen einer oxidativen Substitution nach Gl. (47) wird die Methylnickel-Zwischenstufe durch das Elektrophil rascher angegriffen als sie erzeugt wird^[60].

Das stärkere Nucleophil Cobaltat greift Methylhalogenid schon bei -70°C heftig an. Das erste Produkt der Reaktion nach Gl. (48), CoCH_3L_4 , reagiert bei etwas höheren Temperaturen unter oxidativer Addition-Substitution. Beide Teil-

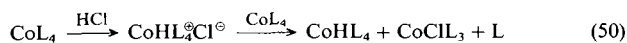
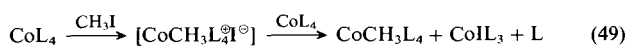
Schritte sind getrennt durchführbar; für die Darstellung von CoCH_3L_4 ist Methylchlorid am besten geeignet.



Das hohe Reduktionspotential des Cobaltats (2.6–3 V^[47]) läßt einen radikalischen Mechanismus nach Gl. (48a, b) vermuten, weil die Produkte im ersten Schritt sehr stark von der Temperatur und vom Solvens abhängen: Im stabileren Lösungsmittel-Käfig von Ether-Molekülen bei tiefer Temperatur fängt CoL_4 das Methylradikal in statu nascendi nach Gl. (48a) ab. In Pentan bei 20 °C bestimmt Gl. (48b) den Reaktionsablauf: Das „heiße“ Methylradikal abstrahiert Wasserstoff von einem Trimethylphosphan-Liganden und bildet eine dreigliedrige cyclische Cobalt(I)-Verbindung.

Mit Arylhalogeniden wie Chlorbenzol tritt die Wasserstoff-Abstraktion ganz in den Vordergrund; Phenyltetraakis(trimethylphosphan)cobalt wird in der analogen Reaktion auch unter günstigen Bedingungen nur in geringen Anteilen gebildet.

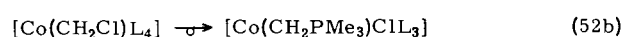
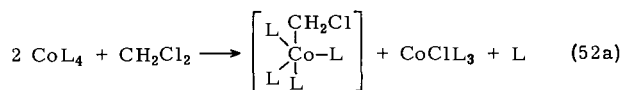
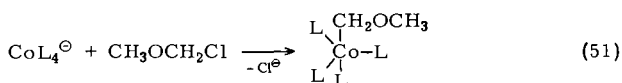
Metall-d⁹-Konfiguration: Eines der wenigen Beispiele oxidativer Additionen an paramagnetischen Komplexzentren^[76] finden wir bei Tetraakis(trimethylphosphan)cobalt(0), einem ebenfalls starken Nucleophil.



Bei der Reaktion mit Methylidid in Ether fällt schon bei tiefen Temperaturen ein grüner Feststoff aus, vermutlich $\text{CoCH}_3\text{L}_4\text{I}^\ominus$. Dieser wird von weiterem Co^0 -Komplex rasch reduziert, so daß sich die Co^{I} -Produkte insgesamt nach einer 2:1-Stöchiometrie bilden. Die Teilschritte der Reaktion (49) lassen sich bei der Alkylierung nicht sauber voneinander trennen, da die Aktivierungsenergie für den Startschritt zu hoch ist. Dagegen wird bei der Protonierung nach Gl. (50) ein Hydridocobalt(II)-Salz isoliert, das ebenfalls mit CoL_4 reduziert werden kann.

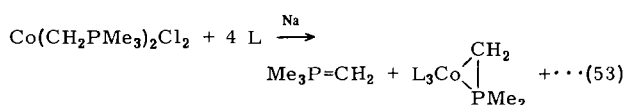
8. Reaktionen am koordinierten Liganden

Die 2:1-Stöchiometrie der oxidativen Addition am Co^0 -Komplex führt bei 1,1-Dihalogen-Verbindungen, wie CH_2Cl_2 in Gl. (52a), formal zu einer (Chlormethyl)cobalt-Verbindung. Diese ist offenbar weniger stabil als die analoge (Methoxymethyl)cobalt-Verbindung, die nach Gl. (51) erhalten wird^[47]. Aus dem Carbenoid bildet sich durch Angriff des Phosphans nach Gl. (52a, b) ein koordiniertes Phospho-

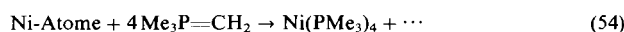


ran^[77], ähnlich wie aus Fischerschen Carben-Komplexen mit Phosphan Phosphoran-Komplexe entstehen^[78].

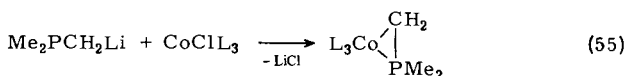
Phosphorancobalt(I)-Komplexe reagieren nach Gl. (52b, c) wie auch beim Versuch einer direkten Synthese nach Gl. (52c) unter Disproportionierung zum Bis(phosphoran)cobalt(II)-Komplex und CoL_4 . Dies erklärt die merkwürdige 3:2-Stöchiometrie der Gesamtreaktion (52), die bei allen untersuchten 1,1-Dihalogeniden exakt eingehalten wird^[77].



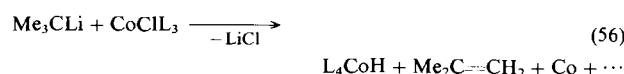
Die Phosphorane werden durch reduktive Zersetzung der Cobalt-Komplexe in Freiheit gesetzt. In passablen Ausbeuten gelingt dies aber nur dadurch, daß dem niederwertigen Cobalt Phosphanliganden angeboten werden [Reaktion (53)]. Fehlt dieser Zusatz, dann wird das Phosphoran zu Phosphanliganden umgesetzt. Ein Beispiel für eine solche Umwandlung ist bei Nickel gefunden worden, zudem unter den schonenden Bedingungen einer Tieftemperatur-Matrix^[79]:



Es ist nicht sicher, ob der dreigliedrige Heterocyclus bei Reaktion (53) durch Zerfall eines Phosphoran-Liganden oder durch Deprotonierung eines Trimethylphosphan-Liganden entsteht. Als rationelle Synthese ist bisher nur die Deprotonierung des freien Phosphans nach Peterson et al.^[15] und die anschließende Umsetzung mit Cobalt(I)-halogenid nach Gl. (55) bekannt^[16].



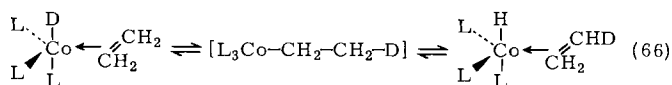
Eine Deprotonierung des komplex gebundenen Phosphans wurde nach (56) versucht; sie kann aber mit der Reaktion am Cobaltzentrum offenbar nicht konkurrieren.



Um so mehr hat der Befund der glatten und reversiblen C–H-Spaltung von Trimethylphosphan am Eisen(0)-Zentrum überrascht. Das Gleichgewicht (57) liegt weitgehend auf der Seite des Hydrido-eisen(II)-Komplexes; das Eisen(0)-

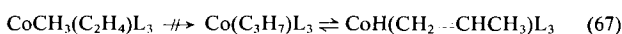
tion vorliegen, in der der σ -gebundene Ligand und das frei rotierende Olefin Nachbarpositionen besetzen: axial/äquatorial bzw. äquatorial/äquatorial.

Die nach Gl. (64) und (65) synthetisierten Komplexe sind Modellverbindungen für das Studium des Insertionsschritts der Homogenkatalyse. Die Komplexe verfügen, wie postuliert^[92], über einen σ -gebundenen und einen π -gebundenen Liganden, die am Co-Atom Winkel von ca. 90° bzw. 120° miteinander bilden. Darüber hinaus sorgen die propellerartige Drehbewegung des Olefins und die Bewegung aller Liganden im Sinne einer Pseudorotation dafür, daß praktisch jede Orientierung für den Insertionsvorgang eingenommen werden kann. Dieser wird aber nur bei den Hydrido(olefin)cobalt-Komplexen beobachtet.



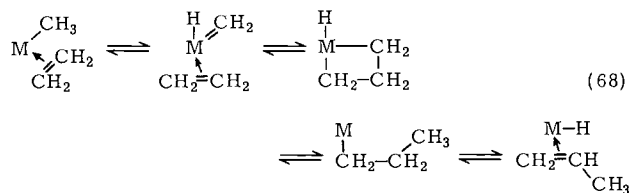
Umsetzung des Ethylencobaltats mit D^\ominus nach Gl. (64) bewirkt durch das Gleichgewicht (66), daß im Produkt das Deuterium etwa statistisch auf fünf Positionen verteilt ist: eine am Cobalt und vier im Ethylen. Dieses Ergebnis zeigt außerdem, daß durch den stabilisierenden Effekt der Trimethylphosphan-Liganden in einer 18-Elektronen-Verbindung die Bereitschaft zur katalytischen Reaktion nicht verloren geht^[93].

Im Gegensatz hierzu überrascht die thermische Stabilität der homologen Methylcobalt-Komplexe. Wir dürfen erwarten, daß die Insertion in die $\text{Co}-\text{C}$ -Bindung praktisch nicht reversibel ist, da der Energieaufwand der Rückreaktion von ca. 75 kJ/mol für die $\text{C}-\text{C}$ -Spaltung nicht mit dem der β -Eliminierung von ca. 14 kJ/mol ^[94] konkurrieren kann. Zu erwarten wäre also eine Reaktionsfolge nach Gl. (67), die zum Hydrido(propen)cobalt-Komplex führt.



Dieser Komplex läßt sich durch Protonierung analog Gl. (64) darstellen, aber nicht nach Gl. (67), auch nicht unter den Bedingungen einer Thermolyse der Methylcobalt-Verbindung^[95].

Kürzlich ist eine Olefin-Insertion in $\text{Co}(\text{d}^6)-\text{CH}_3$ -Bindungen nachgewiesen worden^[96]. Die Aktivierungsenergie für diesen Schritt scheint aber so groß zu sein, daß wir Alternativ-Modelle für die Insertion unter milden Bedingungen durchaus berücksichtigen müssen, etwa den über Metallacyklen führenden Green-Rooney-Mechanismus^[97].



Für Olefin-Insertionen in Metall-Carben-Funktionen ist eine Reihe von Beispielen bekannt^[98-100]. Ein metallständiger sp^2 -Kohlenstoff könnte demnach insertionsfreudiger sein als der sp^3 -Kohlenstoff der Methylmetall-Funktion.

Dieser Vorstellung widerspricht aber das Verhalten des jüngst dargestellten Komplexes $\text{CoC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (Abb. 7)^[91].

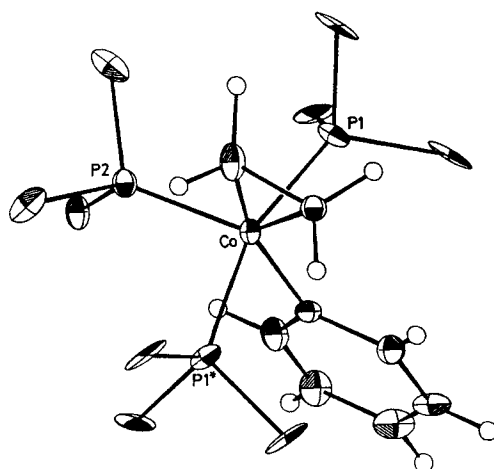
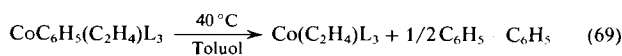


Abb. 7. Struktur von $\text{CoC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$. Co-Atom, Phenylgruppe und C-Atome von Ethylen liegen in der Äquator-Ebene.

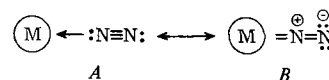
Obwohl im Kristall das Cobaltatom und alle zur Insertion benötigten C-Atome in einer Ebene liegen, wird in Lösung bei der glatten Zerfallsreaktion nach Gl. (69) kein Insertionsprodukt (Styrol) gefunden.



Hier bedarf es weiterer Untersuchungen, um alle Voraussetzungen für diesen bedeutenden Reaktionsschritt der Homogenkatalyse zu ermitteln. Dazu gehören nicht zuletzt die Synthese weiterer Modellverbindungen und das Studium ihrer Reaktionen.

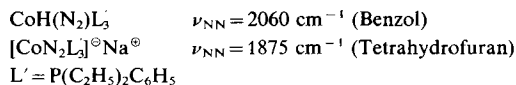
10. Distickstoff-Komplexe

Das hohe Reduktionspotential der Trimethylphosphancobaltate sollte auch für eine Reduktion des Distickstoff-Moleküls ausreichen, vorausgesetzt es gelingt, eine reduzierte Stufe im Produkt zu stabilisieren. Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexe kennen wir heute von fast allen Elementen der 3. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems^[101]. Ihre NN-Bindungen sind gegenüber dem N_2 -Molekül (110 pm) im allgemeinen wenig ($d(\text{NN}) = 110-113 \text{ pm}$) und nur in Ausnahmefällen beträchtlich ($d(\text{NN}) = 135 \text{ pm}$ ^[102]) aufgeweitet, was sich mit dem Reduktionsgrad der N_2 -Einheit korrelieren läßt. Dabei sind elektronenreiche Metallzentren aber nur eine von mehreren Voraussetzungen für die Stabilität der N_2 -Komplexe A. Eine Polarisierung des N_2 -Liganden



durch das Metall im Sinne der Grenzformel B, kenntlich an der starken IR-Absorption (ν_{NN}), läßt sich dadurch verstärken, daß in der NN-Achse auf der einen Seite ein elektronenreiches Metallzentrum und auf der anderen ein polarisierendes Kation einwirkt.

Vom Cobalt ist seit etwa zehn Jahren bekannt^[103], daß ein Übergang von der Co^I-Stufe zum Distickstoff-cobaltat mit einem drastischen Absinken der ν_{NN} -Frequenz verbunden ist. Diese Beobachtung blieb aber bis in die jüngste Zeit unerklärt.



Synthese und strukturelle Charakterisierung (Abb. 8) von Distickstofftris(trimethylphosphan)cobaltaten mit Gegenionen elektropositiver Hauptgruppen-Elemente (K^{\oplus} , $\text{Mg}(\text{THF})_4^{2\oplus}$)^[104-106] haben ein etwas besseres Verständnis der Rolle der Kationen ermöglicht: Während im Magnesiumcobaltat vier Tetrahydrofuran-Donoren das Gegenion umgeben, sind die Donoren im Kaliumcobaltat mit seiner merkwürdigen Assoziation zum $(\text{KN}_2)_6$ -Cluster (Abb. 8)

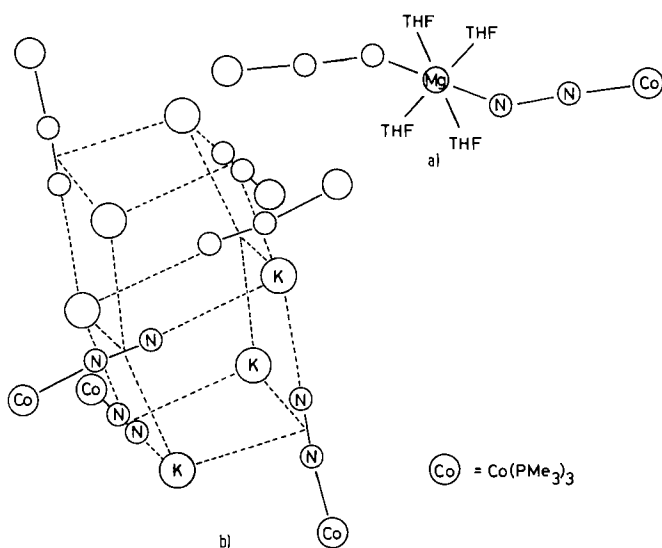
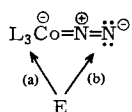
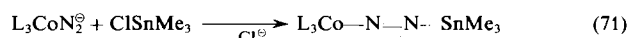
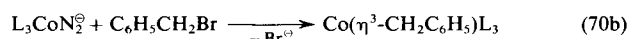
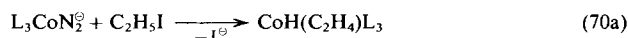


Abb. 8. Strukturen der Distickstoffcobaltate a) $\text{L}_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{Mg}(\text{THF})_4(\text{N}_2)\text{CoL}_3$ und b) $[\text{KCo}(\text{N}_2)\text{L}_3]_6$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$).

auch in Lösung erst in der zweiten Koordinationssphäre zu finden^[106]. Es dominieren die Wechselwirkungen zwischen Kalium und komplex gebundenem Distickstoff in der NN-Achse und senkrecht dazu. Die NN-Bindungslängen in beiden Strukturen (116–118 pm) legen für das Cobaltat-Ion die folgende repräsentative Grenzformel eines ambidenten Anions nahe:

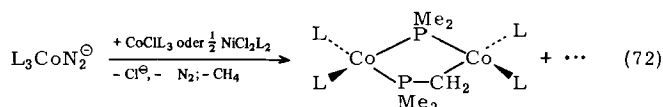


Einem angreifenden Elektrophil (E) bieten sich zwei Ziele: (a) das Cobaltat-Zentrum und (b) der terminale Stickstoff; beide Reaktionen werden gefunden. Weg (a) ist vom Typ der oxidativen Addition, er führt mit Elektrophilen wie Ethyliodid oder Benzylbromid unter vollständigem Verlust von Distickstoff nach Gl. (70a, b) zu Organocobalt(I)-Komplexen^[106].



Möglichkeit (b) ist die interessantere, da sie mit Reagentien wie Trimethylchlorosilan oder Trimethylzinnchlorid nach Gl. (71) zu substituierten Cobalt-diaziden (N in der formalen Oxidationsstufe -I) führt. Allerdings ist eine weitergehende Reduktion der N_2 -Einheit bisher nicht gelungen^[40].

Unerwartet verläuft die Oxidation der Distickstoff-cobaltate mit komplexen Cobalt(I)- oder Nickel(II)-halogeniden nach (72).



Dabei gehen N_2 und formal auch CH_4 verloren, und es entsteht eine erstaunlich stabile, schwach paramagnetische Zweikernverbindung mit einer μ -Dimethylphosphido- und einer μ -Dimethylphosphanmethanido-Einheit^[107]. Die Röntgenbeugung zeigt (Abb. 9), daß der letztgenannte Ligand eine P-C-Doppelbindung (171 pm) enthält und mit seiner sp^2 - CH_2 -Funktion im Winkel $\text{PCCo} = 88^\circ$ an ein Cobaltatom gebunden ist. Die $\text{CoPMe}_2\text{CH}_2\text{Co}$ -Struktureinheit läßt sich damit als ein am Phosphor metalliertes Methylphosphoran beschreiben, das aber im Unterschied zu den bisher bekannten Phosphoran-Metall-Komplexen^[108] bei der Koordination seine Ylid-Funktion nicht in Richtung auf ein sp^3 -C-Atom abändert. Übereinstimmend mit dem Regelverhalten der Phosphoran-Komplexe findet keine CO-Insertion in diese besondere Co-C-Bindung bei der Darstellung des Carbonyl-Derivates $\text{L}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{PMe}_2)(\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}$ statt, während sich sonst in alle Co-C- σ -Bindungen schnell CO einschiebt^[107].

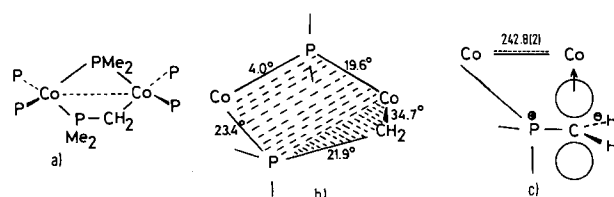


Abb. 9. Struktur von $\text{L}_2\text{Co}(\text{PMe}_2)(\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{CoL}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$). a) Geometrie an den Co-Atomen, b) Torsionswinkel im Heterocyclus, c) Deutung der Bindungsverhältnisse in der $\text{Co}(\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Co}$ -Einheit.

Die Reaktion nach Gl. (72) gibt ein Beispiel für die Rolle von C-H- und P-C-Bindungsspaltungen unter dem Einfluß elektronenreicher Metallzentren. Für die Homogenkatalyse ist sie ein Modell der Desaktivierung phosphanhaltiger Katalysatoren.

11. Ausblick

Die Elementarschritte wichtiger homogenkatalytischer Prozesse sind noch nicht geklärt, doch ermöglichen Synthesen einfach gebauter Modellverbindungen für Komplex-Einheiten, die wir in Schaltstellen von Katalysezyklen vermuten,

wertvolle Einblicke. Obwohl der stabilisierende Einfluß ein-zähliger Alkylphosphan-Liganden – weitgehend unabhän-gig von der Elektronendichte am Metallzentrum – stark aus-geprägt ist, geht der Modellcharakter der Verbindungen nicht verloren: Selbst 18-Elektronen-Komplexe sind zu Ele-mentarschritten wie der formalen Olefin-Insertion in eine Metall-Hydrid-Funktion ohne die Hilfe eines Cokatalysators imstande. Weitere Modellreaktionen lassen sich auf der Grundlage des Isosterieprinzips leicht konzipieren, die Her-ausforderung liegt aber immer in der Synthese der Modell-verbindungen.

Besonderes Augenmerk gilt den Trialkylphosphancobalta-ten, deren Reduktionspotential dem der am stärksten elek-tropositiven Elemente gleichkommt. Ihre enorme Bereit-schaft zu oxidativen Additionsreaktionen weist einen Weg zur C–H- und C–C-Bindungsspaltung. Außerdem ist das synthetische Potential dieser Verbindungen nicht im minde-sten ausgeschöpft.

Die weitgehende Reduktion des Distickstoffs in der Me-tallat-Gegenion-Matrix ist als erster Schritt einer Synthese von Organostickstoff-Verbindungen anzusehen, die unter geeigneten Bedingungen auch katalytisch durchführbar sein sollte.

Die Organometall- und die Koordinationschemie der drei „Hüttenmetalle“ Nickel, Cobalt und Eisen wird auch in Zu-kunft akademisches und praktisches Interesse finden.

Ein Wort des Dankes richtet sich an die Mitarbeiter, die mit Begeisterung, Standfestigkeit und Geschick diese Arbeiten vor-angetrieben haben: Dr. H. H. Karsch, Dr. R. Hammer, J. Wenninger und J. Groß, an die Kollegen im Hause, und für die Unterstützung mit Sachmitteln an die Deutsche Forschungsge-meinschaft (Schwerpunktprogramm „Homogenkatalyse“) und den Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 11. Dezember 1979 [A 318]

- [1] G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Coordination and Catalysis. Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 122ff.
- [2] J. L. Davidson, Inorg. React. Mech. 5, 346 (1977).
- [3] F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).
- [4] H. A. Skinner, J. Chem. Thermodyn. 10, 309 (1978).
- [5] P. L. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, Acc. Chem. Res. 7, 209 (1974).
- [6] M. L. H. Green, Pure Appl. Chem. 50, 27 (1978), zit. Lit.
- [7] M. F. Lappert, J. S. Poland, Adv. Organomet. Chem. 9, 397 (1970).
- [8] E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim 1952, S. 86ff.; H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 206 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 201 (1965).
- [9] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [10] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [11] C. Krüger, B. L. Barnett, D. Brauer in E. A. Körner von Gustorf, F. W. Grevels, I. Fischler: The Organic Chemistry of Iron. Vol. 1. Academic Press, New York 1978, S. 70ff.
- [12] H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2712 (1977).
- [13] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. 3. Aufl., Wiley, New York 1972, Kap. 22; Anorganische Chemie. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, Kap. 22.
- [14] M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 2, 68 (1964).
- [15] D. J. Peterson, H. R. Hays, J. Org. Chem. 30, 1939 (1965); D. J. Peterson, J. Organomet. Chem. 8, 199 (1967).
- [16] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 32, 762 (1977).
- [17] J. S. Valentine, Chem. Rev. 73, 235 (1973).
- [18] G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, Angew. Chem. 79, 62 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 92 (1967).
- [19] J. P. Fackler, Jr., J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift, M. Weeks, J. Am. Chem. Soc. 91, 1941 (1969).
- [20] H. Elser, H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 619 (1969).
- [21] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 105, 2628 (1972).

- [22] G. Mavel, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1, 251 (1969).
- [23] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Vol. 1. Academic Press, New York 1974, S. 168f.
- [24] Über die physiologische Wirkung von Organonickel-Verbindungen ist nichts bekannt. Sie lassen sich zwar leicht oxidieren, könnten aber unter anaeroben Bedingungen dennoch toxisch wirken.
- [25] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 106, 1433 (1973).
- [26] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 106, 2438 (1973).
- [27] H. H. Karsch, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
- [28] Y. Tshikatsu, T. Okano, S. Otsuka, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 993.
- [29] J. Chatt, J. H. Davidson, J. Chem. Soc. 1964, 2433.
- [30] Ch. Reichardt, Angew. Chem. 91, 119 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 98 (1979).
- [31] H.-F. Klein, unveröffentlicht.
- [32] G. Booth, J. Chatt, J. Chem. Soc. A 1966, 634.
- [33] H.-F. Klein, Angew. Chem. 85, 403 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 402 (1975).
- [34] Siehe [23], S. 166ff.
- [35] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2524 (1976).
- [36] G. Huttner, O. Orama, V. Bejenke, Chem. Ber. 109, 2533 (1976).
- [37] Siehe [23], S. 197f.
- [38] Siehe [23], S. 170.
- [39] D. R. Fahey, J. E. Mahan, J. Am. Chem. Soc. 99, 2501 (1977).
- [40] H.-F. Klein, J. Wenninger, unveröffentlicht.
- [41] E. L. Muetterties, Acc. Chem. Res. 3, 266 (1970).
- [42] J. R. Shapley, J. A. Osborn, Acc. Chem. Res. 6, 305 (1973); I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, Acc. Chem. Res. 4, 288 (1971).
- [43] H.-F. Klein, H. H. Karsch, W. Buchner, Chem. Ber. 107, 537 (1974).
- [44] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
- [45] $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in Dichlormethan-, $\text{Co}(\text{CH}_3)_2$ in Toluol-Lösung; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.
- [46] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 1453 (1976).
- [47] R. Hammer, H.-F. Klein, Z. Naturforsch. B 32, 138 (1977).
- [48] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 956 (1975).
- [49] H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2699 (1977).
- [50] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 53 (1967).
- [51] H.-F. Klein, H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 903 (1970); H.-F. Klein, *ibid.* 82, 885 (1970) bzw. 9, 903 (1970).
- [52] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 2200 (1977).
- [53] J. W. Rathke, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 97, 3272 (1975).
- [54] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 98, 6073 (1976).
- [55] E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, J. Am. Chem. Soc. 95, 5419 (1973).
- [56] P. Meakin, E. L. Muetterties, J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 94, 5271 (1972).
- [57] P. Meakin, J. P. Jesson, F. N. Tebbe, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 93, 1797 (1971).
- [58] F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 92, 1068 (1970).
- [59] P. Meakin, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, L. J. Guggenberger, W. G. Peet, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 92, 3482 (1970).
- [60] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2515 (1976).
- [61] M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1962, 693.
- [62] P. F. Meier, A. E. Merbach, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, Inorg. Chem. 18, 610 (1979).
- [63] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Inorg. Chem. 14, 473 (1975).
- [64] M. Poliakoff, Chem. Soc. Rev. 53, 257 (1978).
- [65] T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 100, 6966 (1978).
- [66] A. Gleizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Galy, H.-F. Klein, J. Am. Chem. Soc. 99, 5187 (1977).
- [67] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 586 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 648 (1964).
- [68] Prof. Dr. E. Lüscher und Dipl.-Phys. G. Stetter, Fachbereich Physik E 13 der Technischen Universität München, sei für die Spektren gedankt.
- [69] L. A. Hanlan, H. Huber, E. P. Kündig, B. R. McGarvey, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 97, 7054 (1975), zit. Lit.
- [70] M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 3, 227 (1969); A. Yamamoto, S. Kitazume, C. S. Pu, S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc. 93, 371 (1971); L. W. Gosser, G. W. Parshall, Inorg. Chem. 13, 1947 (1974); M. C. Rakowski, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 739 (1977).
- [71] J. Goubeau, D. Kötting, Z. Anorg. Allg. Chem. 360, 182 (1968).
- [72] L. M. Haines, M. H. B. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 53 (1969).
- [73] Photoelektronenspektren in der Gasphase ließen sich wegen der Dissoziation beider Verbindungen bei erhöhten Temperaturen nicht erhalten [74].
- [74] J. Green, persönliche Mitteilung.
- [75] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 637 (1975).

- [76] P. W. Schneider, P. F. Phelan, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 91, 77 (1969), zit. Lit.
- [77] H.-F. Klein, R. Hammer, Angew. Chem. 88, 61 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 42 (1976).
- [78] F. A. Kreißl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer, Angew. Chem. 84, 679 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 643 (1972).
- [79] P. S. Skell, persönliche Mitteilung.
- [80] H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2213 (1977).
- [81] H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2222 (1977).
- [82] G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).
- [83] A. E. Shilov, A. A. Shheinman, Coord. Chem. Rev. 24, 97 (1977).
- [84] D. E. Webster, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).
- [85] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 101, 1742 (1979).
- [86] Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 5, Teil 1, Kobalt-Organische Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 205 ff.
- [87] R. Hammer, Dissertation, Technische Universität München 1977.
- [88] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 91, 590 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 550 (1979).
- [89] H.-F. Klein, J. Groß, J. M. Basset, U. Schubert, Z. Naturforsch., im Druck.
- [90] H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, J. Groß in B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Vol. 12. D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 285.
- [91] H.-F. Klein, R. Hammer, J. Groß, U. Schubert, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [92] D. L. Thorn, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 2079 (1978).
- [93] Alle bisher dargestellten Hydrido(olefin)cobalt-Komplexe isomerisieren 1-Penten in Masse [87].
- [94] H. Kollmar, J. Am. Chem. Soc. 100, 2665 (1978).
- [95] Die Thermolyse von $\text{CoCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_3$ ergibt CH_4 , C_2H_4 und ein schwer trennbares Gemisch von Cobalt(I)-Komplexen, darunter $\text{L}_2\text{Co}(\text{PMe}_2)(\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{CoL}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$), siehe Abschnitt 10 und Abb. 9.
- [96] E. R. Evitt, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 101, 3973 (1979).
- [97] M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 604.
- [98] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, J. Am. Chem. Soc. 100, 3611 (1978).
- [99] R. R. Schrock, Acc. Chem. Res. 12, 98 (1979).
- [100] A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 101, 6449 (1979).
- [101] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, Chem. Rev. 78, 589 (1978).
- [102] K. Jonas, Angew. Chem. 85, 1051 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 997 (1973); C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 85, 1051 (1973) bzw. 12, 998 (1973).
- [103] A. Sacco, M. Rossi, Chem. Commun. 1969, 471; M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi, A. Sacco, Chem. Commun. 1971, 781.
- [104] R. Hammer, H.-F. Klein, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, Angew. Chem. 88, 648 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 612 (1976).
- [105] R. Hammer, H.-F. Klein, P. Friedrich, G. Huttner, Angew. Chem. 89, 499 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 485 (1977).
- [106] H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, P. Friedrich, G. Huttner, Z. Naturforsch. B 33, 1267 (1978).
- [107] H.-F. Klein, J. Wenninger, U. Schubert, Z. Naturforsch. B 34, 1391 (1979).
- [108] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).

Thermischer Abbau von Polymeren bis zum elementaren Kohlenstoff – ein Weg zu Werkstoffen der Zukunft^[**]

Von Erich Fitzer^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor 100 Jahren gelang es Edison, das natürliche organische Polymer Cellulose durch Verkokung in Kohlenstoff-Fäden für seine epochemachenden Glühlampen umzuwandeln. Vor 10 Jahren wurden in Fortschrittsberichten über „Neuartige Kohlenstoffe“ den aus synthetischen Polymeren erhältlichen Carbonisierungsprodukten aufgrund ihrer außerordentlichen Werkstoffeigenschaften vielfältige und ungewöhnliche Anwendungsmöglichkeiten vorhergesagt. Die Weiterentwicklung wird durch die Sackgassensituation konventioneller Technologien (Rohstoff- und/oder Energieverknappung, Umweltprobleme) forciert. Die Herstellung und Modifizierung von Polymerkohlenstoff – das heißt aus Polymeren erzeugtem Kohlenstoff mit einer speziellen Bandstruktur – bietet dem Chemiker heute ein reiches Betätigungsfeld.

1. Einleitung

Der thermische Abbau polymerer organischer Naturstoffe – wohl eine der ältesten Verfahrenstechniken der Menschheit – führt zu kohlenstoffreichen Rückständen mit poröser Struktur und geringer Festigkeit, da die Zellstruktur des Naturstoffs erhalten bleibt. Dies gilt auch für die Fibrillen als übermolekulare Einheiten in faserförmigen Ausgangsstoffen. Der Masseverlust durch flüchtige Pyrolyseprodukte wirkt sich im Rückstand einerseits durch Bildung von Poren, andererseits durch isotrope Schrumpfung aus. Die Ausbeuten an

Kohlenstoff konnten selten auf über 30% bezogen auf die Polymere gesteigert werden.

Diese Grundeigenschaft verkokender, während des thermischen Abbaus nicht erweichender oder schmelzender Makromoleküle war bereits um die Jahrhundertwende die Basis der brüchigen Kohlenstoff-Fasern in der ersten Edison-Glühlampe, aber auch die der ersten, in den sechziger Jahren hergestellten hochfesten Kohlenstoff-Fasern^[1,2]. Die damalige bahnbrechende Festigkeits- und Steifigkeitserhöhung war nicht ursächlich durch chemische Einflußnahme, sondern durch Verwendung eines morphologisch veränderten Ausgangsmaterials – regenerierter Cellulose – und durch Heißverformung der aus reinem Kohlenstoff bestehenden porösen Rohfasern oberhalb 2600 °C gelungen (vgl. ^[3]). Die Heißverformung erfordert die gleiche, nur in die Höchsttemperaturbereiche übertragene Verfahrenstechnik, wie sie bei der Warmverformung der Metalle, dem Ziehen von Glas-schmelzen oder bei Ausformverfahren der Thermoplaste an-

[*] Prof. Dr. E. Fitzer
Institut für Chemische Technik der Universität
Kaiserstraße 1, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Nach einem Hauptvortrag bei der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.