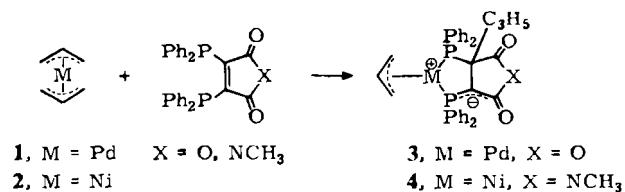


Metall formal mehr als 18 Valenzelektronen hat<sup>[1,3]</sup>. Diese Verbindungen neigen teilweise zu Folgereaktionen<sup>[4-6]</sup>. Wir berichten nun über die Reaktion der Bis(η<sup>3</sup>-allyl)komplexe von Pd und Ni 1 bzw. 2 mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid bzw. -N-methylimid. Dabei reagieren 1 und 2 mit den Maleinsäure-Derivaten unter Übertragung einer π-gebundenen C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe zu den diamagnetischen Verbindungen 3 bzw. 4.



ESR-spektroskopisch kann bei diesen Umsetzungen als Intermediat ein kurzlebiges Radikal nachgewiesen werden, das nach der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums und nach den Kopplungskonstanten ein Maleinsäure-Derivat sein muß. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse von 3 (Fig. 1) ist Pd an zwei PPh<sub>2</sub>-Gruppen und *trihapto* an eine C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe gebunden. Wegen der Allylgruppe an C51 ist der Komplex chiral. Die beiden Elektronen der Doppelbindung im freien Maleinsäure-Derivat sind im Komplex formal an C52 lokalisiert; die Ladung des so entstandenen Carbanions wird durch die von Pd<sup>1+</sup> kompensiert. Spektroskopische Daten (<sup>31</sup>P-NMR: δ = -19.2 und -66.0; IR (KBr): ν(CO) = 1756 und 1705 cm<sup>-1</sup>) und Bindungslängen deuten jedoch auf eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares auf die benachbarte CO- und PPh<sub>2</sub>-Gruppe hin.

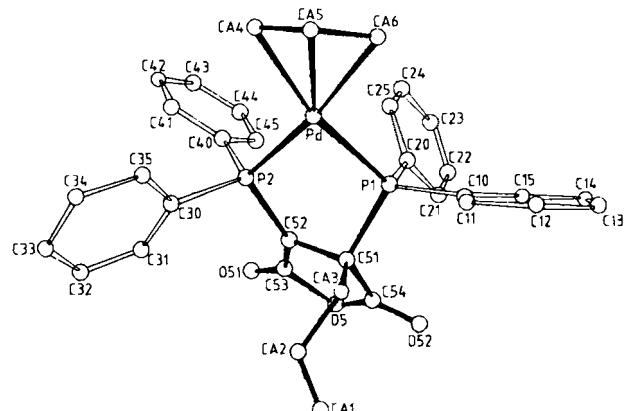


Fig. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall.

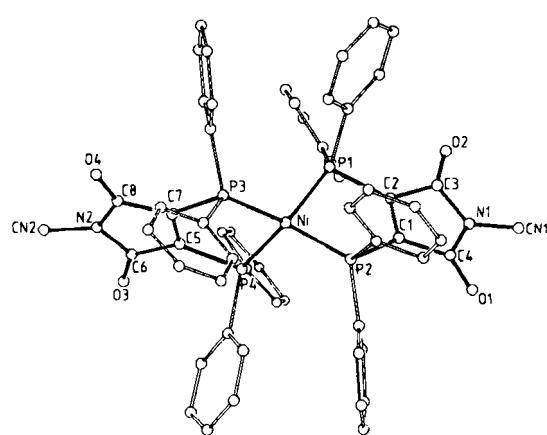


Fig. 2. Molekülstruktur von 5 im Kristall.

Bei der Umsetzung von [(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni] mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-N-methylimid entsteht neben 4 der Nickelkomplex 5, in dem beide η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen gegen Bis(diphenylphosphino)-Liganden ausgetauscht sind. Eine Röntgen-Strukturanalyse von 5 (Fig. 2) zeigt, daß Ni verzerrt-tetraedrisch von vier PPh<sub>2</sub>-Gruppen koordiniert ist.

Eingegangen am 25. Juni 1981,  
in erweiterter Fassung am 11. März 1982 [Z 73]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 862-868

- [1] D. Fenske, *Angew. Chem.* 88 (1976) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 381.
- [2] D. Fenske, A. Christidis, *Angew. Chem.* 93 (1981) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 129.
- [3] W. Bensmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* 90 (1978) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 462.
- [4] D. Fenske, A. Christidis, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 518.
- [5] D. Fenske, K. Brandt, P. Stock, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 768.

### Einfluß der Ringgröße von Cycloalkenen auf das Aktivierungsvolumen ihrer Hochdruck-Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid

Von Gérard Jenner\*, Mohamed Kellou und  
Mihalis Papadopoulos

Kürzlich berichteten wir über kinetische Untersuchungen der radikalischen Hochdruck-Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit mono- und polysubstituierten Alkenen<sup>[3]</sup>, wobei wir die Veränderung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V^+$  in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten (Alkyl oder Aryl) am Reaktionszentrum des Alkens studierten. Wir führten einen neuen Parameter, das *sterische Aktivierungsvolumen*  $\Delta V_\sigma^+$ , ein, der von Art und Ausmaß der Substitution am Reaktionszentrum abhängt;  $\Delta V_\sigma^+$  läßt sich verwenden, um sterische Effekte bei Reaktionsreihen vorherzusagen.

Cycloalkene können als einfache nicht-terminale Alkene betrachtet werden, deren Reaktivität im wesentlichen von sterischen Faktoren beeinflußt wird. Da  $\Delta V^+$  bei der Hochdruck-Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Cyclohexen stärker negativ ist als erwartet<sup>[4]</sup>, untersuchten wir mögliche Veränderungen von  $\Delta V^+$  dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Ringgröße des Cycloalkens.

Tabelle 1 zeigt, daß sich  $\Delta V^+$  in der Tat mit der Ringgröße ändert, obwohl der Mechanismus der Copolymerisation immer gleich ist<sup>[3,4]</sup>; diese Änderung dürfte hauptsächlich auf der Ringspannung und der sterischen Hinderung durch das Ringgerüst beruhen.

Das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^+$  läßt sich als Summe formulieren<sup>[3]</sup>, im vorliegenden Falle als

$$\Delta V^+ = \Delta V_0^+ + \Delta V_\sigma^+ + \Delta V_r^+$$

$\Delta V_0^+$  ist das Aktivierungsvolumen der Standardreaktion (Maleinsäureanhydrid + Ethen: -14 cm<sup>3</sup>/mol) und  $\Delta V_\sigma^+$  das sterische Aktivierungsvolumen<sup>[3]</sup>.  $\Delta V_r^+$  soll *Spannungsaktivierungsvolumen* genannt werden; es gibt den Anteil am Gesamtaktivierungsvolumen wieder, der von der Ringspannung herrührt.  $\Delta V_r^+$  hängt mit einem „engeren“ Übergangszustand zusammen, der aus sterischen Wechsel-

[\*] Prof. Dr. G. Jenner, Dr. M. Kellou, Dr. M. Papadopoulos  
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (ERA CNRS 826)  
École Nationale Supérieure de Chimie  
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

Tabelle 1. Aktivierungsvolumen  $\Delta V^+$ , sterisches Aktivierungsvolumen  $\Delta V_\sigma^+$  und Spannungsaktivierungsvolumen  $\Delta V_\tau^+$  der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Cycloalkenen sowie Spannungsenergie (SE) der Cycloalkene.

Cycloalken [a]	$-\Delta V^+ [b]$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$-\Delta V_\sigma^+ [c]$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$-\Delta V_\tau^+ [d]$ [cm <sup>3</sup> /mol]	SE [kcal/mol]
Cyclopenten	30	3.7	12.3	6.9
Cyclohexen	23	5.4	3.6	2.6
Norbornen	28	7.5	6.5	23.6
cis-Cycloocten	32	7.4	10.6	8.8

[a] Mit Cyclohepten wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Die Copolymerisation mit cis-Cyclodecen war zu langsam, um exakte Daten zu liefern. [b] Je nach Monomer-Paar sind die Werte auf 1–2 cm<sup>3</sup>/mol genau. [c] Berechnet. [d] Geschätzt.

wirkungen der Substituenten der Monomere mit dem propargierenden Ende des Polymers resultiert. Der Wert für  $\Delta V_\tau^+$  lässt sich grob abschätzen, wenn man das Cycloalken als  $\alpha,\beta$ -disubstituiertes Alken betrachtet<sup>[7]</sup> und  $\Delta V_\sigma^+$  nach folgender Gleichung<sup>[3]</sup> berechnet:

$$\Delta V_\sigma^+ = -\omega \Psi_\sigma; \quad \Psi_\sigma = \sum_{i=1}^n Z_i$$

$\omega$  ist ein Substituentenparameter,  $\Psi_\sigma$  ein sterischer Parameter<sup>[3]</sup>.

Das offensichtlich anomale Verhalten von  $\Delta V^+$  bei diesen Copolymerisationen<sup>[4]</sup> ist sehr wahrscheinlich die Folge der Ringspannung. Es existiert jedoch keine einfache Beziehung zwischen  $\Delta V^+$  und der Spannungsenergie (Tabelle 1).

Sterische Effekte sind groß, wenn die sich nähernden Teile von Molekülen in enge Nachbarschaft gezwungen werden und starre Gruppen die Möglichkeit auszuweichen minimieren; dies wirkt sich auf das Aktivierungsvolumen aus. Die Raumerfüllung von Substituenten und/oder die erhöhte Spannungsenergie sollte sich (wenigstens für die hier beschriebenen Reaktionen) über ihre Beiträge zum Aktivierungsvolumen  $\Delta V^+$  bestimmen lassen.  $\Delta V_\tau^+$  kann als weiterer Parameter betrachtet werden, der Auskunft über die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate gibt; starke sterische Wechselwirkungen bringen einen „späteren“ Übergangszustand mit sich (Hammond-Prinzip<sup>[10]</sup>).

Eingegangen am 5. Oktober 1981 [Z 71]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 929–933*

CAS-Registry-Nummern:

Maleinsäureanhydrid: 108-31-6 / Cyclopenten: 142-29-0 / Cyclohexen: 110-83-8 / Norbornen: 498-66-8 / cis-Cycloocten: 931-87-3.

[3] G. Jenner, M. Kellou, *Tetrahedron* 37 (1981) 1153.

[4] M. Kellou, G. Jenner, *Makromol. Chem.* 180 (1979) 1687.

[7] Der Ring wird möglichst symmetrisch gespalten.

[10] W. J. le Noble, T. Asano, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1778.

## (Chloracyl)diphenylphosphane als Quelle für halogenierte Ketene\*\*

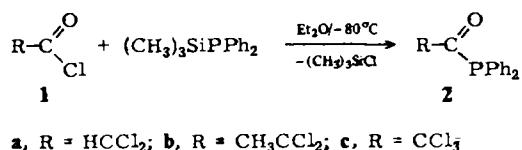
Von Ekkehard Lindner\*, Michael Steinwand und Sigurd Hoehne

Chlorketene sind wegen ihres polaren cumulierten Doppelbindungssystems hochreaktive Verbindungen, die sich

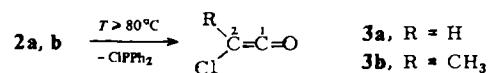
[\*] Prof. Dr. E. Lindner, M. Steinwand, Dr. S. Hoehne  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt.

an Olefine addieren und damit präparativ von Interesse sind<sup>[6]</sup>. Uns gelang<sup>[7]</sup> es durch Thermolyse der aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPPh}_2$  und den Säurehalogeniden 1 erstmals hergestellten (Chloracyl)diphenylphosphane **2a** und **2b**, die bisher in Substanz noch unbekannten Chlorketene **3a** und **3b** durch Ausfrieren bei  $-80^\circ\text{C}$  rein zu isolieren und bei  $-60^\circ\text{C}$   $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.



Die kristallinen, schon in wenig polaren Solventien gut löslichen Acylphosphane **2a**–**2c** wurden durch Elementaranalyse sowie  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-, IR- und Massenspektren, **2a** außerdem durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), identifiziert. **2a**–**2c** sind thermisch labil und zerfallen schon unter milden Bedingungen in  $\text{ClPPPh}_2$  und Keten-Derivat.



**3a** konnte mit Cyclohexen als 8-Chlorbicyclo[4.2.0]octan-7-on abgefangen werden. Bei der Zersetzung von **2c** entstehen in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Produkte: Zwischen 0 und  $40^\circ\text{C}$  bildet sich  $\text{Cl}_3\text{PPh}_2$ , bei kurzeitigem Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  beobachtet man  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-spektroskopisch  $\text{ClPPPh}_2$ , das nach einiger Zeit zu  $\text{Cl}_3\text{PPh}_2$  weiterchloriert wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß intermedior Dichlorketen auftritt. Die Signale der C1-Atome in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b** sind gegenüber den entsprechenden von Keten und Methylketen<sup>[11]</sup> nach höherem Feld verschoben [ $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) **3a**:  $\delta = 166.2$ ; **3b**:  $\delta = 168.9$ ]; in Übereinstimmung damit sind die C2-Atome in **3a** und **3b** weniger abgeschirmt [ $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) **3a**:  $\delta = 70.1$  ( $d$ ,  $^1J_{\text{CH}} = 184.4$  Hz); **3b**:  $\delta = 85.0$  ( $q$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.5$  Hz)].

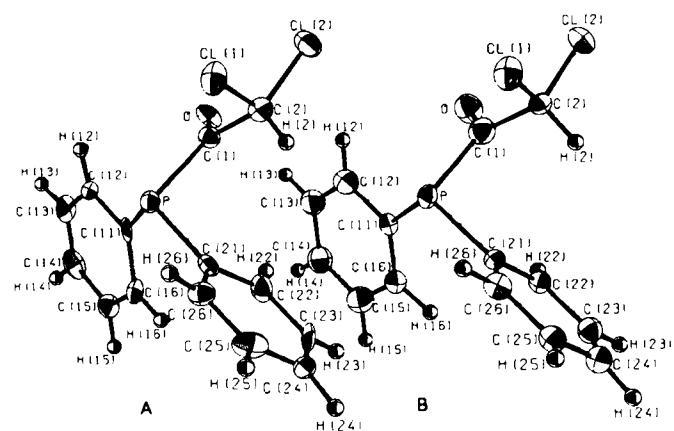


Fig. 1. ORTEP-Bild der Struktur von **2a** im Kristall.

Im Kristallgitter<sup>[12]</sup> von **2a** befinden sich zwei Sätze von einander symmetrieunabhängigen Molekülen (A, B). In Einklang mit  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Untersuchungen weist auch die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** auf eine den thermischen Zerfall begünstigende Wechselwirkung zwischen Cl1 und dem freien Elektronenpaar des Phosphors hin (Abstand  $\text{Cl1P} = 327$  pm). Die  $\text{PCl}$ -Bindung ist mit ca. 188 pm län-