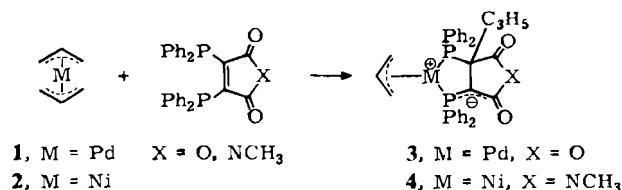


Metall formal mehr als 18 Valenzelektronen hat^[1,3]. Diese Verbindungen neigen teilweise zu Folgereaktionen^[4-6]. Wir berichten nun über die Reaktion der Bis(η^3 -allyl)komplexe von Pd und Ni 1 bzw. 2 mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid bzw. -*N*-methylimid. Dabei reagieren 1 und 2 mit den Maleinsäure-Derivaten unter Übertragung einer π -gebundenen C_3H_5 -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 PPh₂-Gruppen und *trihapto* an eine C_3H_5 -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 Pd¹⁺ kompensiert. Spektroskopische Daten (³¹P-NMR: $\delta = -19.2$ und -66.0 ; IR (KBr): $\nu(CO) = 1756$ und 1705 cm^{-1}) und Bindungslängen deuten jedoch auf eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares auf die benachbarte CO- und PPh₂-Gruppe hin.

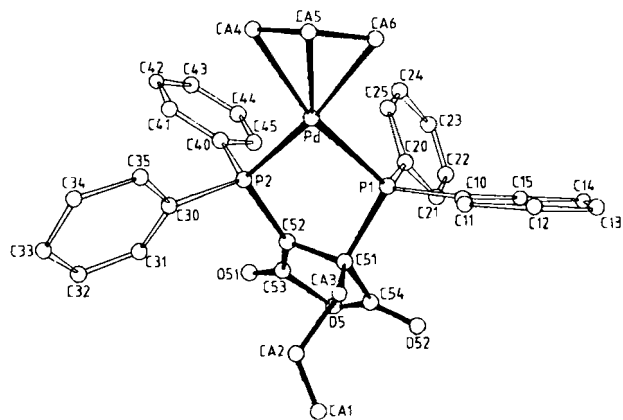


Fig. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall.

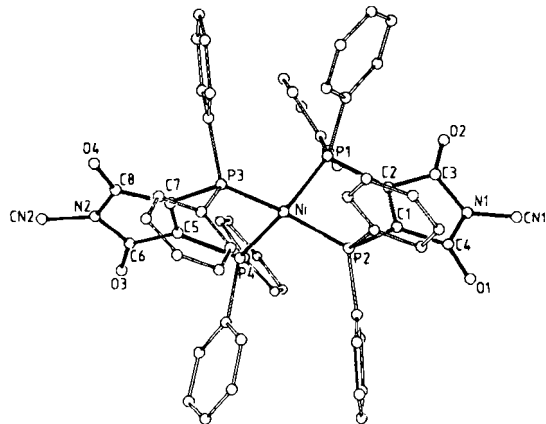


Fig. 2. Molekülstruktur von 5 im Kristall.

Bei der Umsetzung von $[(\eta^3-C_3H_5)_2Ni]$ mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-*N*-methylimid entsteht neben 4 der Nickelkomplex 5, in dem beide $\eta^3-C_3H_5$ -Gruppen gegen Bis(diphenylphosphino)-Liganden ausgetauscht sind. Eine Röntgen-Strukturanalyse von 5 (Fig. 2) zeigt, daß Ni verzerrt-tetraedrisch von vier PPh₂-Gruppen koordiniert ist.

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

- [1] D. Fenske, *Angew. Chem.* 88 (1976) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 381.
- [3] D. Fenske, A. Christidis, *Angew. Chem.* 93 (1981) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 129.
- [4] W. Bensmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* 90 (1978) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 462.
- [5] D. Fenske, A. Christidis, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 518.
- [6] 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^[3], wobei wir die Veränderung des Aktivierungsvolumens ΔV^\ddagger in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten (Alkyl oder Aryl) am Reaktionszentrum des Alkens studierten. Wir führten einen neuen Parameter, das *sterische Aktivierungsvolumen* ΔV_σ^\ddagger , ein, der von Art und Ausmaß der Substitution am Reaktionszentrum abhängt; ΔV_σ^\ddagger 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 ΔV^\ddagger bei der Hochdruck-Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Cyclohexen stärker negativ ist als erwartet^[4], untersuchten wir mögliche Veränderungen von ΔV^\ddagger dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Ringgröße des Cycloalkens.

Tabelle 1 zeigt, daß sich ΔV^\ddagger in der Tat mit der Ringgröße ändert, obwohl der Mechanismus der Copolymerisation immer gleich ist^[3,4]; diese Änderung dürfte hauptsächlich auf der Ringspannung und der sterischen Hinderung durch das Ringgerüst beruhen.

Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger läßt sich als Summe formulieren^[3], im vorliegenden Falle als

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_0^\ddagger + \Delta V_\sigma^\ddagger + \Delta V_\tau^\ddagger$$

ΔV_0^\ddagger ist das Aktivierungsvolumen der Standardreaktion (Maleinsäureanhydrid + Ethen: $-14\text{ cm}^3/\text{mol}$) und ΔV_σ^\ddagger das sterische Aktivierungsvolumen^[3]. ΔV_τ^\ddagger soll *Spannungsaktivierungsvolumen* genannt werden; es gibt den Anteil am Gesamtaktivierungsvolumen wieder, der von der Ringspannung herrührt. ΔV_τ^\ddagger 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 ΔV^\ddagger , sterisches Aktivierungsvolumen ΔV_σ^\ddagger und Spannungsaktivierungsvolumen ΔV_τ^\ddagger der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Cycloalkenen sowie Spannungsenergie (SE) der Cycloalkene.

Cycloalken [a]	$-\Delta V^\ddagger$ [b] [cm ³ /mol]	$-\Delta V_\sigma^\ddagger$ [c] [cm ³ /mol]	$-\Delta V_\tau^\ddagger$ [d] [cm ³ /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 cm³/mol genau. [c] Berechnet. [d] Geschätzt.

wirkungen der Substituenten der Monomere mit dem propargierenden Ende des Polymers resultiert. Der Wert für ΔV_τ^\ddagger läßt sich grob abschätzen, wenn man das Cycloalken als α,β -disubstituiertes Alken betrachtet^[7] und ΔV_σ^\ddagger nach folgender Gleichung^[3] berechnet:

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

ω ist ein Substituentenparameter, Ψ_σ ein sterischer Parameter^[3].

Das offensichtlich anomale Verhalten von ΔV^\ddagger bei diesen Copolymerisationen^[4] ist sehr wahrscheinlich die Folge der Ringspannung. Es existiert jedoch keine einfache Beziehung zwischen ΔV^\ddagger 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 ΔV^\ddagger bestimmen lassen. ΔV_τ^\ddagger kann als weiterer Parameter betrachtet werden, der Auskunft über die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate gibt; starke sterische Wechselwirkungen bringen einen „späten“ Übergangszustand mit sich (Hammond-Prinzip^[10]).

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**

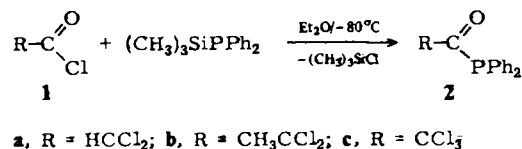
Von Ekkehard Lindner*, Michael Steinwand und Sigurd Hoehne

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

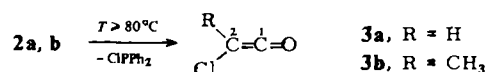
[*] Prof. Dr. E. Lindner, M. Steinwand, Dr. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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

an Olefine addieren und damit präparativ von Interesse sind^[4]. Uns gelang^[7] es durch Thermolyse der aus (CH₃)₃SiPPh₂ 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°C rein zu isolieren und bei –60°C ¹³C-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.



Die kristallinen, schon in wenig polaren Solventien gut löslichen Acylphosphane 2a–2c wurden durch Elementaranalyse sowie ¹³C-, ³¹P{¹H}-NMR-, IR- und Massenspektren, 2a außerdem durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), identifiziert. 2a–2c sind thermisch labil und zerfallen schon unter milden Bedingungen in ClPPh₂ 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°C bildet sich Cl₃PPh₂, bei kurzzeitigem Erwärmen auf 80°C beobachtet man ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch ClPPh₂, das nach einiger Zeit zu Cl₃PPh₂ weiterchloriert wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß intermediär Dichlorketen auftritt. Die Signale der Cl-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren von 3a und 3b sind gegenüber den entsprechenden von Keten und Methylketen^[11] nach höherem Feld verschoben [¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) 3a: δ = 166.2; 3b: δ = 168.9]; in Übereinstimmung damit sind die C2-Atome in 3a und 3b weniger abgeschirmt [¹³C-NMR (CDCl₃) 3a: δ = 70.1 (d, ¹J_{CH} = 184.4 Hz); 3b: δ = 85.0 (q, ²J_{CH} = 4.5 Hz)].

