

Die dem Bau von in festem Zustand dimerem $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}^{[5]}$ entsprechende Formulierung (A) ist auszuschließen, da im ^{31}P -NMR-Spektrum von (1) zwei Hauptsignale mit ganz verschiedenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^{1}\text{J}^{(31)\text{P}^{117,119}\text{Sn}}=328$, Triplet $^{1}\text{J}^{(119)\text{Sn}^{31}\text{P}}=1800$ Hz, Dublett $^{1}\text{J}^{(119)\text{Sn}^{31}\text{P}}=1086$ Hz] $^{[6]}$. Dieses Aufspaltungsmuster ist offensichtlich nur mit Struktur (B) vereinbar und ermöglicht zugleich die Zuordnung der ^{31}P -Resonanzen: $\delta(\text{P}_{\text{Ring}})=19.1$, $^{1}\text{J}^{(31)\text{P}^{117/119}\text{Sn}}=1707/1782$ Hz; $\delta(\text{P}_{\text{terminal}})=67$, $^{1}\text{J}^{(31)\text{P}^{117/119}\text{Sn}}=1035/1071$ Hz. Das ^{1}H -NMR-Signal der $(t\text{Bu})_2\text{P}$ -Gruppen außerhalb des Rings erscheint als scharfes Dublett [$\delta(^1\text{H})=0.9$, $^{3}\text{J}(\text{HP})=10.0$ Hz], das die Signalgruppe der $(t\text{Bu})_2\text{P}$ -Gruppen im Diphosphadistannetanring $[(\text{AX}_2)_2\text{Sn}]$ überlagert.

Nimmt man an, daß die nichtbindenden Elektronenpaare am Zinn in (1, B) stereochemisch aktiv sind, so sollte für die räumliche Anordnung der R_2P -Liganden am Vierring noch die Möglichkeit zur Bildung von *cis*- und *trans*-Isomeren bestehen. Wir erhielten bei wiederholten Synthesen von (1) immer nur das gleiche einheitliche Produkt. Die kinetische Stabilität von (1) auch in Gegenwart von Triethylphosphoran oder Dimethoxyethan zeigt, daß keine raschen Austauschgleichgewichte vorliegen. Für die bemerkenswerte Stabilität des Phosphor(III)-Zinn(II)-Vierringsystems in (1) spricht auch der Befund, daß Versuche zur Einführung von drei Di-*tert*-butylphosphinogruppen am Zinn(IV) – vermutlich aus sterischen Gründen – bisher mißlangen, während der nucleophile Angriff der dritten Phosphinogruppe am Zinn(II) bei der Dimerisierung von Bis(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl zum Diphosphadistannetan offenbar sogar mit einem Energiegewinn einhergeht.

Arbeitsvorschrift

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden 1.88 g (10 mmol) $\text{KP}(t\text{Bu})_2$ in 50 ml Toluol aufgeschämmmt. Bei -78°C gibt man dazu 4.5 ml einer 1 M Lösung von $\text{Et}_3\text{PSnCl}_2$ in Toluol und röhrt ca. 4 h bei -40°C . Die tiefrote Reaktionslösung wird vom Niederschlag abgetrennt, unter vermindertem Druck auf etwa ein Drittel eingeengt und zur Kristallisation nach Zusatz von 20 ml Pentan auf -25°C gekühlt. Das Rohprodukt wird nochmals aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute ca. 1 g (45%) orangefarbenes (1), $\text{Fp}=148$ bis 150°C (Zers.).

Ein eingegangen am 6. September 1977 [Z 831]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64146-55-0 / $\text{KP}(t\text{Bu})_2$: 64146-54-9 / $\text{Et}_3\text{PSnCl}_2$: 64163-61-7 / ^{119}Sn : 14314-35-3.

[1] D. H. Harris, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 895; C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 96, 7160 (1974); M. Veith, Angew. Chem. 87, 287 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 263 (1975); P. Foley, M. Zeldin, Inorg. Chem. 14, 2264 (1975); D. Hänsgen, J. Kuna, B. Ross, Chem. Ber. 109, 1797 (1976); M. F. Lappert, P. P. Power, Adv. Chem. Ser. 157, 70 (1976).

[2] W.-W. du Mont, 2nd Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Nottingham 1977, Abstr.

[3] Reaktionen von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}(\text{CMe}_3)_2$ oder $\text{Li}-\text{P}(\text{CMe}_3)_2$ mit Zinndihalogeniden ergeben unter vergleichbaren Bedingungen stets die koordinationspolymeren Stannylene ($\text{Me}_3\text{C}_2\text{PSnX}$): W.-W. du Mont, H. Schumann, Angew. Chem. 87, 354 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 368 (1975); W.-W. du Mont, B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[4] Im Massenspektrum von (1) erscheint bei $70^{\circ}\text{C}/70\text{eV}$ ein sehr schwaches Signal bei $m/e=410$, nicht aber das Molekülion des Dimers. Die Elementaranalyse ergab korrekte Werte.

[5] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 261.

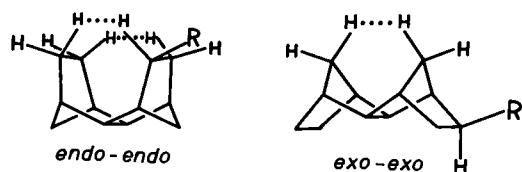
[6] NMR-Impulspektrometer Bruker SXP 33.55 MHz für ^{119}Sn , 36.44 MHz für ^{31}P . Positives Vorzeichen entspricht Verschiebung zu niedrigem Feld gegenüber Me_4Sn bzw. 85proz. H_3PO_4 .

Struktur zweier stark gespannter Tetracyclododecane^{[[**]]}

Von Otto Ermer^[4]

Vor mehr als 15 Jahren haben Winstein et al. hochgespannte polycyclische Kohlenwasserstoffe dargestellt und versucht, mit sehr einfachen Kraftfeldbetrachtungen anormal hohe CH-Streckschwingungsfrequenzen zu interpretieren^[11]. Diese Verbindungen sind auch für heutige stark verfeinerte Kraftfeldmethoden gute Testobjekte. Als Beispiel werden hier Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von Derivaten des *endo*-*endo*- und *exo*-*exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecans [(1) bzw. (2)] mit denen von Kraftfeldrechnungen^[21] verglichen. (1) und (2) bestehen aus kondensierten Norbornangerüsten^[3] und weisen infolge von H...H-Abstoßungen ungewöhnlich große C—C—C-Winkel auf. Die beiden Winkel C(1)—C(2)—C(3) und C(6)—C(7)—C(8) im *endo*-*endo*-Isomer (1) übersteigen den Tetraederwinkel um ca. 18° (Abb. 1a, b).

Die Strukturen je zweier racemischer Derivate von (1) und (2) wurden bestimmt [(3)–(6); Tabelle 1, Abb. 1]^[4].



(1), R = H
(3), R = 3,5-Dinitrobenzoat
(4), R = Hydrogenphthalat

(2), R = H
(5), R = 3,5-Dinitrobenzoat
(6), R = *p*-Nitrobenzoat

Für den Kohlenwasserstoffrest des schlecht verfeinerbaren Strukturmodells von (4) ($R=0.131$; Tabelle 1) ergeben sich unbrauchbare Bindungslängen und Temperaturbewegungsparameter. Ähnliche Effekte zeigen sich abgemildert bei (6), während man für (3) zwar normale Temperaturbewegung, jedoch ebenfalls fragwürdige Bindungslängen erhält. Die aromatischen Substituenten verhalten sich jeweils normal. Aus Differenz-Fourier-Synthesen ergeben sich partielle Fehlordnungen, vermutlich weil die asymmetrischen Einheiten ein statistisches Gemisch beider Enantiomere enthalten („enantiomeric disorder“^[5]). Im nichtzentrosymmetrisch kristallisieren-

[*] Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

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

Tabelle 1. Kristallographische Daten der Strukturanalysen: Zellkonstanten und Intensitäten auf Vierkreisdiffraktometern gemessen (N_{tot} , Zahl gemessener unabhängiger Reflexe); Raumgruppen von (3) und (6) zentrosymmetrisch angenommen; Strukturbestimmung von (4) mit direkten, sonst mit Vektormethoden; schwere Atome anisotrop verfeinert mit N_{ref} Reflexen [$F_0 > 4\sigma(F_0)$ für (3) und (4), $F_0 > 3\sigma(F_0)$ für (5) und (6)], H-Atome isotrop unter weiterem Ausschluß der Reflexe mit $\sin\theta/\lambda > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ (H-Atome von (4) nicht verfeinert); konventionelle R-Werte für die N_{ref} Reflexe.

	(3)	(4)	(5)	(6)
Formel	$C_{19}H_{20}N_2O_6$	$C_{20}H_{22}O_4$	$C_{19}H_{20}N_2O_6$	$C_{19}H_{21}NO_4$
F_p [°C]	149	198	165	110
a [Å]	6.243(0)	9.759(1)	13.914(3)	6.111(1)
b	11.357(1)	11.677(1)	5.891(1)	11.757(2)
c	13.673(1)	14.803(1)	10.840(2)	11.861(2)
α [°]	66.72(1)	90	90	103.64(2)
β	85.70(1)	104.35(1)	101.54(1)	90.66(2)
γ	75.36(1)	90	90	91.35(2)
Raumgruppe, Z	$P\bar{1}$, 2	$P2_1/c$, 4	Pc , 2	$P\bar{1}$, 2
d_m , d_x [g cm ⁻³]	1.44, 1.435	1.32, 1.326	1.40, 1.420	1.31, 1.313
λ [Å]	1.5418 (CuK α)	1.5418 (CuK α)	0.71069 (MoK α)	0.71069 (MoK α)
$\sin\theta_{\text{max}}/\lambda$ [Å ⁻¹]	0.61	0.63	0.64	0.64
N_{tot} , N_{ref}	3255, 2611	3630, 2515	1911, 1312	3569, 2025
R	0.074	0.131	0.030	0.065

den *exo-exo*-Derivat (5) sind keine Fehlordnungseffekte erkennbar.

Bezüglich Bindungs- und Torsionswinkel besitzt das *endo-endo*-Tetracyclododecan-Gerüst in den Kristallen von (3) in guter Näherung C_2 -Symmetrie, ohne jedoch stark von der höheren C_{2v} -Symmetrie abzuweichen. Angesichts von Substituenten- und Kristallpackungseinflüssen ist die Übereinstimmung mit den Kraftfeldresultaten (Abb. 1a, b) nicht selbstverständlich, da die berechnete C_{2v} -Konformation (Übergangszustand zwischen enantiomeren C_2 -Minima) nur um 0.08 kcal·mol⁻¹ energiereicher als das C_2 -Minimum ist. Die Symmetrierniedrigung bewirkt eine günstige „gestaffelte“ Anordnung der vier inneren H-Atome an C(4), C(5), C(9) und C(10), was wiederum ein geringfügiges Näherrücken dieser C-Atome unter Winkelspannungsabbau ermöglicht. Die geringe Energie-differenz der C_2 - und C_{2v} -Geometrien drückt sich durch eine zu nur 63 cm⁻¹ berechnete kleinste Schwingungsfrequenz im

C_2 -Minimum aus. Die Atomverrückungen der zugehörigen Normalkoordinate weisen erwartungsgemäß in Richtung des C_{2v} -Übergangszustands (Abb. 1e).

In den Kristallen von (5) besitzt das *exo-exo*-Tetracyclododecan-Gerüst in guter Näherung C_{2v} -Symmetrie. Die Übereinstimmung mit den Rechnungen ist auch hier bemerkenswert, da für (2) eine niedrigste Frequenz von 69 cm⁻¹ berechnet wird, entlang deren Normalkoordinate (Abb. 1e) sich der Abstand der beiden inneren H-Atome an C(11) und C(12) vergrößert (entsprechende Frequenz von Nonbornan 166 cm⁻¹). Die Deformation ist ähnlich wie bei (1), doch reicht die eine innere H...H-Abstoßung in (2) nicht ganz für eine Symmetrierniedrigung aus.

Die partielle Fehlordnung in (3) erlaubt nur unter Vorbehalt eine Diskussion der Geometrieparameter im *endo-endo*-Tetracyclododecan-Gerüst. So differieren z. B. die als ähnlich zu erwartenden Bindungslängen C(3)—C(12) und C(6)—C(12) um 0.086 Å. Andererseits stimmen die besonders interessierenden stark aufgeweiteten Winkel C(1)—C(2)—C(3) und C(6)—C(7)—C(8) mit 127.7 bzw. 128.1° miteinander und auch mit dem berechneten Wert 127.0° gut überein (Abb. 1a, b). Die Winkeldeformationspotentiale unseres Kraftfelds sind einfache quadratische Funktionen. Wie bei C—C=C—Winkeln^[6] scheinen also auch an sp³-C-Atomen für die Beschreibung von Winkeldehnungen um bis zu dem hohen Betrag von ca. 18° harmonische Potentiale brauchbar. Endgültige Klärung soll die Strukturanalyse geordnet vermuteter optisch aktiver Derivate von (1) bringen.

Die kürzesten inneren H...H-Abstände in (3) betragen 1.85 Å (C₂-Mittel, Abb. 1a, b; berechnet für (1) 1.958 Å; auch die genauer beobachteten Abstände C(4)...C(10) und C(5)...C(9) sind kürzer als berechnet). Winstein et al. hatten für (1) den sehr kleinen Wert 1.58 Å grob abgeschätzt, um eine anormal hohe vCH-Bande bei 3031 cm⁻¹ zu deuten^[11]. Wir berechnen 2976 cm⁻¹ für die höchste Schwingungsfrequenz von (1). Entlang der zugehörigen Normalkoordinate verringern sich die obigen kurzen H...H-Abstände stark. Gleicher gilt für die Normalkoordinate der höchsten berechneten CH₂-Winkeldeformationsfrequenz von 1571 cm⁻¹ (Deformation hauptsächlich der CH₂—CH₂-Gruppen; entsprechende Frequenz von Norbornan 1465 cm⁻¹).

Die Resultate für die geordneten Kristalle von (5) ermöglichen einen aussagekräftigeren Vergleich mit den Rechnungen als bei (3). Die Winkel C(1)—C(2)—C(3) und C(6)—C(7)—C(8) sind mit 118.7° und 121.1° weniger stark aufgeweitet als in (3) (Abb. 1c, d; berechnet für (2) 119.8°). Der kleinste innere H...H-Abstand beträgt 1.82 Å und ist wiederum kürzer als der berechnete Wert (1.899 Å; geschätzt^[11] 1.50 Å). Gleicher gilt für den sehr kurzen Abstand C(11)...C(12) von 3.104 Å.

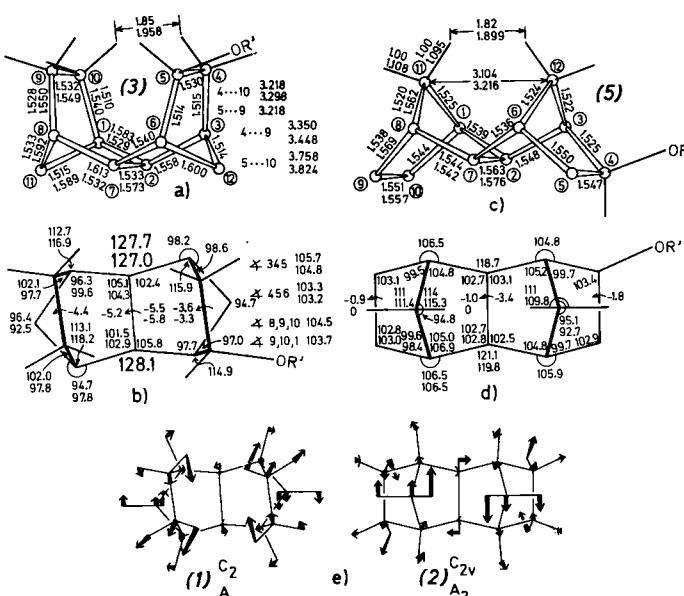


Abb. 1. a, c) Beobachtete und berechnete Bindungslängen [Å] sowie b, d) -winkel und Torsionswinkel [°] für die Tetracyclododecan-Gerüste in (3) und (5); untere berechnete Werte gelten für gasförmiges (1) und (2) der Symmetrie C_2 bzw. C_{2v} (nur symmetriuneabhängige Werte angegeben); geschätzte mittlere Standardabweichungen für (5): CC 0.005, CH 0.04, HH 0.06 Å, CCC 0.3, CCH 2, HCH 3, CCCC 0.4°; H-Atome einschließende beobachtete Geometrieparameter repräsentieren C_2 -bzw. C_{2v} -Mittel; R' = 3,5-Dinitrobenzoyl. e) Normalkoordinaten der berechneten kleinsten Schwingungsfrequenzen von (1) und (2) (63 bzw. 69 cm⁻¹); Atomverrückungen bis auf einen willkürlichen Skalenfaktor maßstäblich.

Einer beobachteten höchsten Schwingungsfrequenz von 3052 cm^{-1} ^[1] steht unser niedrigerer Rechenwert von 3007 cm^{-1} gegenüber. Die zugehörige Normalkoordinate hat ähnlichen Charakter wie bei (1), d.h. die beiden inneren C—H-Bindungen an C(11) und C(12) dehnen sich synchron. Für die größte CH_2 -Deformationsfrequenz errechnen sich sehr hohe 1686 cm^{-1} (gleichzeitige Öffnung der beiden H—C—H-Winkel an C(11) und C(12) unter starker Verkürzung des inneren H...H-Abstands kennzeichnet die Normalkoordinate; analoge Frequenz von Norbornan 1532 cm^{-1}).

Die für (2) berechneten und an (5) beobachteten C—C-Bindungslängen zeigen Abweichungen. Die von C(11) und C(12) ausgehenden C—C-Bindungen sind in (5) um durchschnittlich 0.04 \AA kürzer als für (2) berechnet, die CCC-Winkel an diesen Atomen etwas größer (Abb. 1 c, d). Die gemessenen vier Bindungslängen vom Typ C(1)—C(2) sind ebenfalls, wenn auch weniger ausgeprägt, systematisch kürzer als berechnet. Scheinbare Bindungsverkürzungen durch starke Temperaturbewegung sind weitgehend auszuschließen. Ähnlich wie in Norbornan hängen die C—C-Bindungslängen in (1) und (2) stark von „stretch-bend“-Kreuztermen ab^[3]. Rechnungen mit modifizierten solchen Termen führen indessen nicht zu befriedigenden Resultaten; weitere Untersuchungen sollen auch Experimente zur genaueren Bestimmung der Wasserstoffpositionen einschließen. Der Vergleich der experimentellen Befunde mit den augenscheinlich teilweise abweichenden Rechenergebnissen ist wichtig bei einer zukünftigen Reoptimierung unseres Kraftfelds.

Eingegangen am 11. August 1977 [Z 827]

- [1] D. Kivelson, S. Winstein, P. Bruck, R. L. Hansen, J. Am. Chem. Soc. 83, 2938 (1961).
- [2] Kraftfeld und Rechenmethodik: O. Ermer, S. Lifson, J. Am. Chem. Soc. 95, 4121 (1973); O. Ermer, Struct. Bonding 27, 161 (1976).
- [3] Rechnungen an Norbornansystemen: O. Ermer, Tetrahedron 30, 3103 (1974).
- [4] Ich danke Dr. D. Lenoir, München, für die Herstellung der als Edukte verwendeten Tetracyclododecanole ($\text{R} = \text{OH}$), Dr. M. Draeger, Mainz, und Dr. C. Krüger, Mülheim, für die Messung der Intensitätsdaten, cand. chem. K. P. Schick für Arbeiten zur Struktur von (4). Die kristallographischen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX (G. M. Sheldrick, unveröffentlicht) durchgeführt.
- [5] C. Altona, M. Sundaralingam, Acta Crystallogr. B 28, 1806 (1972).
- [6] O. Ermer, J. Am. Chem. Soc. 98, 3964 (1976).

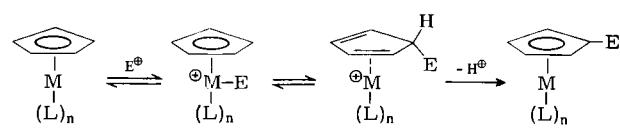
Eine ungewöhnlich einfache Möglichkeit der elektrophilen Substitution am Cyclopentadienylring in einem Halbsandwichkomplex^[1]

Von Helmut Werner und Werner Hofmann^[*]

Vom Mechanismus der elektrophilen Substitution an η -Cyclopentadienyl-Metallkomplexen gibt es kontroverse Vorstellungen. Für die Reaktionen des Ferrocens und des Cyclopentadienyltricarbonylmangans – der beiden Verbindungen, deren „aromatisches Verhalten“ bisher am eingehendsten untersucht worden ist – wird vorwiegend ein primärer Angriff des Elektrophils E^+ am Metall mit nachfolgender Knüpfung einer Bindung C—E und Eliminierung von H^+ postuliert^[2].

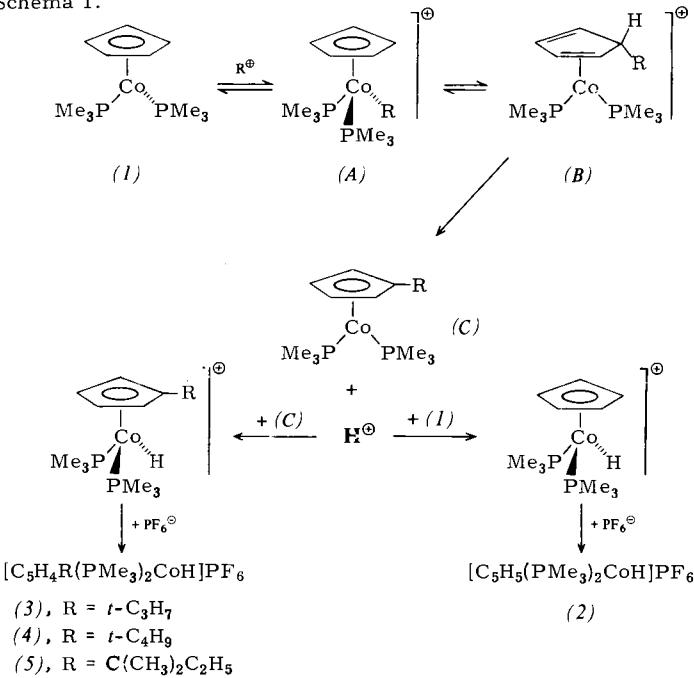
Wir können jetzt bestätigen, daß dies im Falle der Ringsubstitution eines Halbsandwichkomplexes vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$, und zwar von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (1), zutrifft.

Die Verbindung (1) enthält ein außerordentlich stark nucleophiles Metallzentrum^[3, 4]. Sie reagiert mit MeI zum Salz $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMe}] \text{I}$, dessen Kation eine sehr stabile Me_3Sn^+ -



thyl-Cobalt-Bindung aufweist^[3]. Mit EtI entsteht $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoEt}] \text{I}$. Im Gegensatz dazu erhält man bei den Reaktionen von (1) mit Alkylhalogeniden RX (X vorzugsweise Br), die mindestens zwei Methyl- oder Ethylgruppen am C_α -Atom tragen, *kationische Hydridocobalt-Komplexe mit alkylsubstituiertem Cyclopentadienylring*. Sie werden als PF_6^- -Salze (3)–(5) isoliert. Je nach Molverhältnis (1): RX kann sich neben $[\text{C}_5\text{H}_4\text{R}(\text{PMe}_3)_2\text{CoH}]^+$ auch das entsprechende Kation mit unsubstituiertem Fünfring (isoliert als PF_6^- -Salz (2)) bilden^[5]. Für $\text{RX} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ resultiert (in Ether als Lösungsmittel) bei Verwendung *äquimolarer* Mengen an (1) und RX ein Produktverhältnis $[\text{C}_5\text{H}_4\text{R}(\text{PMe}_3)_2\text{CoH}]^+ : [\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoH}]^+ = 70 : 30$, für $\text{RX} = t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ein Verhältnis von 50:50. Bei einem *dreifachen* Überschuß an $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ bzw. $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ist das ringsubstituierte Kation das *einige* Reaktionsprodukt.

Schema 1.



Der Mechanismus der Reaktion von (1) mit RX ist in Schema 1 skizziert. Die primär gebildete Zwischenstufe (A) (die für $\text{R} = \text{Me}$ oder Et faßbar ist^[3]) lagert sich im Falle sperriger Alkylgruppen R zu einem 5-R(*endo*)-Cyclopentadien-Komplex (B) um, aus dem unter Eliminierung eines Protons $\text{C}_5\text{H}_4\text{RCo}(\text{PMe}_3)_2$ entsteht. Das Proton kann dann entweder mit dieser Verbindung oder mit (1) unter oxidativer Addition reagieren, wobei letzteres nur dann zur Geltung kommt, wenn aufgrund des gewählten Molverhältnisses (1): RX die zuerst formulierten Gleichgewichte nicht vollständig auf die Seite der kationischen Spezies verschoben sind. Daß für die Umlagerung von (A) nach (B) tatsächlich *sterische* und nicht elektronische Einflüsse maßgebend sind, zeigt der Befund, daß das aus (1) und Me_3SnCl entstehende Kation $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoSnMe}_3]^+$ kinetisch völlig inert ist^[4], obwohl die Stabilität von Me_3Sn^+ (das als wanderndes Teilchen in Betracht käme) deutlich größer als die von Me_3C^+ ist.

Zwei mechanistische Alternativen – nämlich ein direkter Angriff von RX am Ring sowie eine Bildung von HX durch β -Eliminierung aus RX – scheiden aus folgenden Gründen aus:

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. W. Hofmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg