

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 Å kürzer als für (2) berechnet, die CCC-Winkel an diesen Atomen etwas größer (Abb. 1c, 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 führten 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).

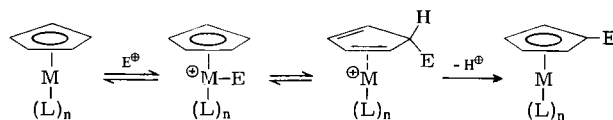
Eine ungewöhnlich einfache Möglichkeit der elektrophilen Substitution am Cyclopentadienylring in einem Halbsandwichkomplex^[*]

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].

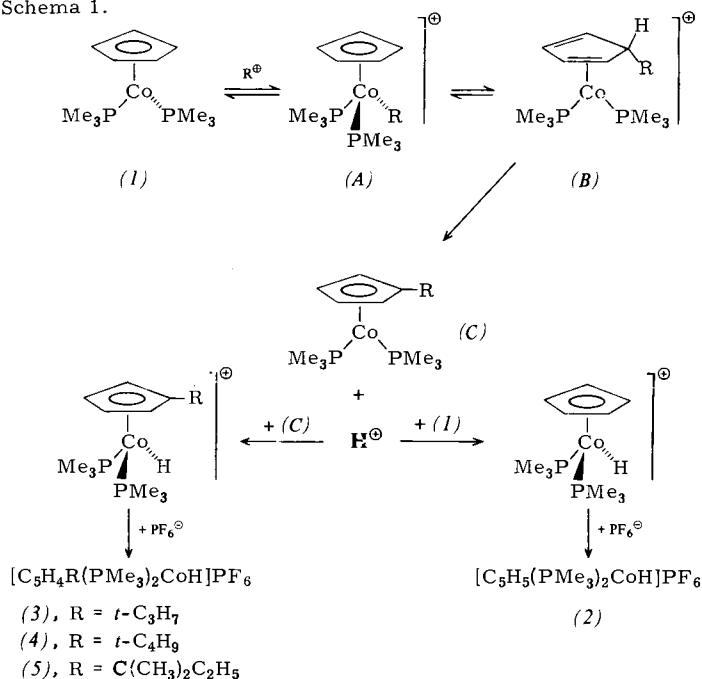
Wir können jetzt bestätigen, daß dies im Falle der Ringsubstitution eines Halbsandwichkomplexes vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$, und zwar von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (1), zutrifft.

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



thyl-Cobalt-Bindung aufweist^[3]. Mit EtI entsteht $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoEt}]^+$. 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 einzige 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- $\text{R}(\text{endo})$ -Cyclopentadienyl-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

1. Bei Addition von R^+ am Ring entstünde primär ein kationischer Cyclopentadien-Komplex, in dem der Rest R eine *exo*-Position am sp^3 -hybridisierten C-Atom einnimmt. Daraus sollte sich wegen der günstigen sterischen Bedingungen für eine Wechselwirkung des Metalls mit dem *endo*-H-Atom nahezu ausschließlich – auch bei einem Molverhältnis (1):RX = 1:1 – das Kation $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]^+$ bilden. Dies trifft jedoch nicht zu.

2. Bei einer (möglicherweise durch (1) katalysierten) Bildung von HX aus RX dürfte das Produktverhältnis $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]^+ : [C_5H_5(PMe_3)_2CoH]^+$ nicht in der

Arbeitsvorschriften

(3)–(5): Zur Lösung von 1 mmol (1) in 5 ml Ether läßt man bei $-78^\circ C$ einen 3fachen Überschuß an Alkylbromid tropfen. Nach langsamem Auftauen bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der äußerst luftempfindlich ist und direkt im Reaktionsgefäß zur Trockne gebracht wird. Gibt man zum festen Rückstand 2 mmol NH_4PF_6 und anschließend 5 ml Methanol, so entstehen hellgelbe Kristalle, die filtriert und mit kaltem Ethanol und Ether gewaschen werden. Umkristallisation aus Aceton/Ether ergibt die analysenreinen PF_6 -Salze; Ausbeute 85–95 %.

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]PF_6$ in CD_3NO_2 (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

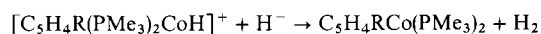
Komplex	Cyclopentadienyl $H^{3,4}$	$H^{2,5}$	PMe_3	Co—H J_{PH}	R
(3)	4.68 m	5.12 m	1.50 vt	–15.67 t	81 CH ₃ : 1.15 d; CH: 2.47 sept [J_{HH} = 6.6]
(4)	4.63 m	5.11 m	1.53 vt	–15.54 t	80 CH ₃ : 1.15 s
(5)	4.61 m	5.17 m	1.55 vt	–15.40 t	82 C—CH ₃ : 1.21 s; CH ₂ : [a]; CH ₂ —CH ₃ : 0.77 t [J_{HH} = 7.5]
(6)	4.72 m	5.40 m	1.51 vt	–16.23 t	83 CH ₃ : 0.17 s

[a] Verdeckt vom Signal der PMe_3 -Protonen.

Weise von der Konzentration an RX abhängen, wie es gefunden wird. Es müßte dann auch bei einem Überschuß an RX das Kation $[C_5H_5(PMe_3)_2CoH]^+$ entstehen, was nicht der Fall ist.

Die Reaktion von (1) mit Me_3SiCl führt zu einem paramagnetischen Produkt. Bei Verwendung von $Me_3SiOSO_2CF_3$ als Silylierungsreagens erhält man $[C_5H_4SiMe_3(PMe_3)_2CoH]^+$, das als PF_6 -Salz (6) gefällt werden kann. Die NMR-Daten von (6) sind – zusammen mit denen von (3)–(5) – in Tabelle 1 angeführt.

Eine quantitative Umwandlung der kationischen Hydridokomplexe (3)–(6) in die entsprechenden Neutralverbindungen (7)–(10) (Tabelle 2) gelingt mit NaH in Tetrahydrofuran.



(7), $R = i-C_3H_7$

(8), $R = t-C_4H_9$

(9), $R = C(CH_3)_2C_2H_5$

(10), $R = Si(CH_3)_3$

Tabelle 2. 1H -NMR-Daten von $C_5H_4RCo(PMe_3)_2$ in C_6D_6 (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Cyclopentadienyl $H^{3,4}$	$H^{2,5}$	PMe_3	R
(7)	3.62 m	4.60 m	1.00 vt	CH ₃ : 1.25 d; CH: 2.62 sept [J_{HH} = 7.0]
(8)	3.58 m	4.65 m	1.05 vt	CH ₃ : 1.33 s
(9)	3.49 m	4.61 m	0.98 vt	C—CH ₃ : 1.21 s; CH ₂ : 1.57 q [J_{HH} = 7.0]; CH ₂ —CH ₃ : [a]
(10)	3.61 m	4.88 m	0.99 vt	CH ₃ : 0.30 s

[a] Verdeckt vom Signal der PMe_3 -Protonen.

Die außerordentlich milden Reaktionsbedingungen der Ringsubstitution von (1) unterscheiden sich deutlich von denen, die für die elektrophile Substitution von $Fe(C_5H_5)_2$ oder $C_5H_5Mn(CO)_3$ notwendig sind. Wir führen dies auf die *wesentlich höhere Basizität des Metallatoms* von (1) zurück, die zugleich auch erklärt, warum bei der Umsetzung dieses Komplexes, nicht jedoch bei den Reaktionen des Ferrocens und Cyclopentadienyltricarboxylmangans mit RX ein stabiles Folgeprodukt mit C_5H_4RM —H-Bindung isoliert werden kann.

(6): Darstellung analog, nur wird anstelle von RBr der Ester $Me_3SiOSO_2CF_3$ verwendet; Ausbeute >95 %.

(7)–(10): Zu 1 mmol des entsprechenden Salzes (3)–(6) in wenig THF (3–5 ml) gibt man ca. 3 mmol NaH. Nach Beendigung der spontanen Gasentwicklung wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Filtration und Abziehen des Pentans ergibt ein dunkelbraunes, äußerst luftempfindliches Öl. Die Ausbeute ist quantitativ.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 826 a]

- [1] Basische Metalle, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. – 5. Mitteilung: K. Leonhard, H. Werner, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977).
- [2] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade: Organometallic Compounds, 3. Ed., Vol. II. Methuen, London 1968, Kap. 4.
- [3] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber., im Druck.
- [4] K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem. 137, C28 (1977).
- [5] NMR-Daten von (2) siehe in [3].

Nachweis starrer Rotamere in disubstituierten Cyclopentadienylcobalt-Komplexen^[1]

Von Werner Hofmann, Wolfgang Buchner und Helmut Werner^[*]

Die Rotationsbarriere um die Metall-Ring-Bindung in Bis(η^5 -cyclopentadienyl)metall-Komplexen gilt allgemein als sehr klein und beträgt für Ferrocene 2–5 kcal/mol^[2]. Schätzwerte für andere Metallocene und für Cyclopentadienylmetallcarbonyl liegen in der gleichen Größenordnung. Für substituierte Monocyclopentadienyl-Komplexe $C_5H_5-nR_nML_m$ sollte es möglich sein, durch Wahl genügend sperriger Substituenten R und großvolumiger (insbesondere nicht-stäbchenförmiger) Liganden L die freie Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung so weit zu behindern, daß bestimmte Konformere (Rotamere) eingefroren werden können. Uns ist es jetzt erstmals gelungen, für Halbsandwichkomplexe des Cobalts eine solche eingefrorene Konformation nachzuweisen.

Monosubstituierte Derivate von Cyclopentadienylbis(trimethylphosphan)cobalt wie (1) und (2) sind über die Zwischen-

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