

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 PMe₃-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.

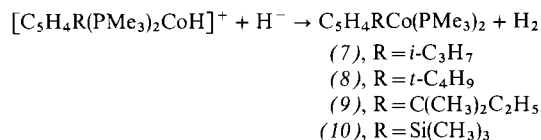


Tabelle 2. 1H -NMR-Daten von $C_5H_4RCo(PMe_3)_2$ in C_6D_6 (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

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 PMe₃-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]

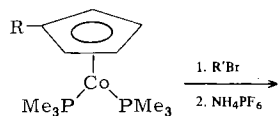
Von Werner Hofmann, Wolfgang Buchner und Helmut Werner^[*]

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-

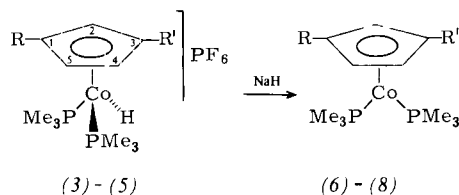
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. W. Buchner, Dipl.-Chem. W. Hofmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

stufe $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]X$ zugänglich^[3]. Auf analoge Weise können die *disubstituierten* kationischen Komplexe (3)–(5) sowie die Neutralverbindungen (6)–(8) erhalten werden.



(1), R = *i*-C₃H₇

(2), R = *t*-C₄H₉



(3), (6): R = R' = *i*-C₃H₇

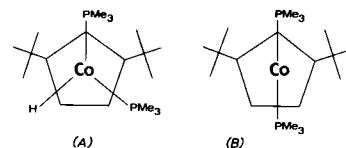
(4), (7): R = *i*-C₃H₇, R' = *t*-C₄H₉

(5), (8): R = R' = *t*-C₄H₉

Für (3) und (6) sind keine fixierten Rotamere nachweisbar. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen im Temperaturbereich von –60 bis +25°C für die PMe₃-Gruppen jeweils das sehr charakteristische virtuelle Triplet des Spektrentyps X_nAA'X_n für Protonen bzw. AA'X für ¹³C^[4] (X = ¹H oder ¹³C; A = ³¹P), welches auch für die Komplexe C₅H₄RCo(PMe₃)₂ und [C₅H₄R(PMe₃)₂CoH]PF₆ (R = H, *i*-C₃H₇, *t*-C₄H₉ etc.) beobachtet wird^[3] und dessen Auftreten chemische Äquivalenz der beiden A-Kerne voraussetzt. Die Triplet-Aufspaltung der Signale der Protonen und C-Atome des Cyclopentadienylrings in (3) und (6) durch die beiden Phosphoratome belegt ebenfalls die Gleichheit der Phosphanliganden und damit die ungehinderte Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung.

Im Gegensatz dazu beweisen die NMR-Daten von (5) und (8) – selbst bei 100°C – das Vorliegen *starrer Rotamere*. So findet man für die beiden Phosphanliganden bei –60°C im ³¹P-NMR-Spektrum ein typisches AB-Muster, das bei höherer Temperatur wegen des Quadrupolmoments von Cobalt nicht mehr genügend aufgelöst ist. Bei 25°C bis 100°C gibt sich die Nichtäquivalenz der PMe₃-Liganden jedoch sehr klar in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zu erkennen: Man beobachtet in keinem Fall ein virtuelles Triplet, da durch die Verschiedenheit der Phosphoratome die Bedingung für ein Spektrum des Typs X_nAA'X_n bzw. AA'X nicht mehr erfüllt ist. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für die PMe₃-Protonen vielmehr zwei Dubletts

(⁴J_{PCoPCH} ist sehr klein) und die ¹³C-NMR-Spektren für die entsprechenden C-Atome zwei Dubletts von Dubletts, die jeweils durch einfache PH- bzw. PC-Kopplungen hervorgerufen werden. Am deutlichsten erkennt man anhand der nicht mehr gemittelten und somit unterschiedlichen Phosphor-Kopplungskonstanten der ¹³C- und ¹H-NMR-Signale der entsprechenden Ringatome die starre Struktur von (5) und (8) (Tabelle 1 und 2). Aus diesen Daten und aus der Tatsache, daß zwei chemisch nichtäquivalente *tert*-Butylgruppen für (5) nachweisbar sind, ergibt sich zweifelsfrei, daß (A) und (B) die bei der Synthese erhaltenen und wahrscheinlich stabilsten Rotamere von (5) und (8) sind.



Die gemischt-substituierten Komplexe (4) und (7) fügen sich in die Reihe zwischen (3)/(6) (frei drehbar) und (5)/(8) (starr) ein. Für (7) kann man bei –60°C im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Phosphoratome unterscheiden, was eindeutig auf eine eingefrorene Konformation (analog zu (B)) hinweist. Ab –10°C ist ein „Auftauen“ dieser Anordnung und eine langsame Rotation um die Cobalt-Ring-Achse zu beobachten (Veränderung der Aufspaltung der NMR-Signale der Phosphan-H- und -C-Atome). Unterhalb –10°C findet man z. B. im ¹³C-NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts bei δ = 24.62 mit ¹J_{PC} = 17.3 und ³J_{PCoPC} = 5.5 Hz, das bei höherer Temperatur in ein virtuelles Triplet (δ = 25.14 mit ¹J_{PC} + ³J_{PCoPC} = 22.8 Hz, 50°C, in [D₆]-Aceton) übergeht. Für (4) kann aus den NMR-Daten in bezug auf eine gehinderte oder nicht-gehinderte Rotation um die Cobalt-Ring-Achse keine konkrete Aussage gemacht werden, da durch die unsymmetrische Ringsubstitution die beiden Phosphoratome an ein prochirales Cobaltatom gebunden und daher in jedem Fall inäquivalent sind.

Die Frage, warum zwei *tert*-Butyl-Substituenten (in (5) und (8)) die Rotation des Cyclopentadienylrings behindern, zwei Isopropyl-Substituenten (in (3) und (6)) dagegen nicht, mag mit der Vorstellung eines „Zahnradmechanismus“ beantwortet werden. Bei Vorliegen eines 1,3-(*t*-C₄H₉)₂C₅H₃-Rings ist es offenbar nicht möglich, daß die *tert*-Butylgruppen bei einer Rotation um die Metall-Ring-Achse – trotz Drehbarkeit um die C–CMe₃-Bindung – an den Trimethylphosphan-Liganden vorbeikommen. Wird jedoch eine der drei Me-Gruppen durch ein H-Atom ersetzt (d.h. *i*-C₃H₇ statt *t*-C₄H₉),

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von (3), (5), (6) und (8) (δ-Werte, TMS int.; J in Hz; 25°C, 100 MHz).

	Solvens	Ring-H	PMe ₃	R	Co–H
(3)	CD ₃ NO ₂	4.67, 3 H, t, ³ J _{PH} = 1.5	1.55, 18 H, vt ² J _{PH} + ⁴ J _{PH} = 10.2	2.64, 2 H, sept, J _{HH} = 7.0 1.26, 6 H, d, J _{HH} = 7.0 1.24, 6 H, d, J _{HH} = 7.0	–15.39, 1 H, t, J _{PH} = 77
(5)	CD ₃ NO ₂	5.03, 1 H, m 4.81, 1 H, m 4.30, 1 H, m	1.56, 9 H, d, J _{PH} = 9.5 1.53, 9 H, d, J _{PH} = 10.2	1.23, 9 H, s 1.20, 9 H, s	–15.56, 1 H, t, J _{PH} = 80
(6)	C ₆ D ₆	H ² : 3.40, 1 H, txt, ⁴ J _{HH} = 2.0, ³ J _{PH} = 3.0 H ^{4,5} : 3.79, 2 H, dxt, ⁴ J _{HH} = 2.0, ³ J _{PH} = 2.0	1.04, 18 H, vt ² J _{PH} + ⁴ J _{PH} = 7.2	2.57, 2 H, sept, J _{HH} = 6.6 1.27, 6 H, d, J _{HH} = 6.6 1.23, 6 H, d, J _{HH} = 6.6	
(8)	C ₆ D ₆	H ² : 3.37, 1 H, txd, ⁴ J _{HH} = 2.0, ³ J _{PH} = 6.0 H ^{4,5} : 3.69, 2 H, dxd, ⁴ J _{HH} = 2.0, ³ J _{PH} = 4.5	1.11, 9 H, d, J _{PH} = 6.5 1.00, 9 H, d, J _{PH} = 6.5	1.28, 18 H, s	

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten von (5), (6) und (8) (^1H -entkoppelt, δ -Werte, TMS int.; J in Hz; 25°C, 22.636 MHz).

	Solvens	Ring-C	PMe_3	R
(5)	$[\text{D}_6]-\text{Aceton}$	$\text{C}^{1,3}$	22.69, dd $^1J_{\text{PC}} = 28.7$, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ 21.27, dd, $^1J_{\text{PC}} = 28.7$, $^3J_{\text{PC}} < 1.5$	CMe_3 : [b] CCH_3 : 31.64, s 31.51, s
		$\text{C}^{2,4,5}$		
(6)	C_6D_6	$\text{C}^{1,3}$	107.34, bs [a] 24.75, vt, $^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}} = 22$	CHMe_2 : 28.00, s CCH_3 : 26.05, s 24.53, s
		$\text{C}^{2,4,5}$		
(8)	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	$\text{C}^{1,3}$	110.86, d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ 24.37, dd, $^1J_{\text{PC}} = 17.7$, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ 23.47, dd, $^1J_{\text{PC}} = 17.7$, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$	CMe_3 : 29.21, s CCH_3 : 32.00, s
		$\text{C}^{2,4,5}$		

[a] PC-Kopplung nicht aufgelöst; [b] vom Solvenssignal verdeckt.

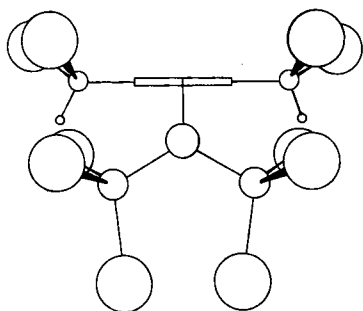


Abb. 1. Sterische Voraussetzungen für eine Rotation nach dem „Zahnradmechanismus“ am Beispiel von (6) (schematisch).

so können sich die beiden Ringsubstituenten während der Rotation wahrscheinlich so anpassen, daß im Moment des Vorbeigleitens an einem Trimethylphosphan das H-Atom der Isopropylgruppe nach „innen“ gerichtet ist (vgl. Abb. 1).

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 826b]

- [1] Stereochemische Studien an Koordinationsverbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.
- [2] M. Rosenblum: Chemistry of the Iron Group Metalloids, Part I. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 45.
- [3] H. Werner, W. Hofmann. Angew. Chem. 89, 838 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
- [4] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).

Neuartige Umwandlung von Diphenylcyclopropenon: CC-Doppelbindungsspaltung bei der Reaktion mit Platinkomplexen^[**]

Von W. Eamon Carroll, Michael Green, Judith A. K. Howard, Michel Pfeffer und F. Gordon A. Stone^[*]

Obwohl Cyclopropenon-Metallkomplexe als Zwischenstufen metallkatalysierter Cooligomerisationen von Acetylen und Kohlenmonoxid postuliert worden sind^[1], ist über Reaktionen dieser wichtigen Klasse kleiner Ringmoleküle mit Übergangsmetallverbindungen erst wenig bekannt. Eine inter-

[*] Dr. W. E. Carroll, Dr. M. Green, Dr. J. A. K. Howard, Dr. M. Pfeffer, Prof. Dr. F. G. A. Stone^[+]
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (England)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science Research Council unterstützt. M. P. dankt für ein European Exchange Postdoctoral Fellowship der Royal Society und C.N.R.S.

essante Umsetzung mit Platin(0)-Komplexen tertiärer Phosphane führt über η^2 -Addition der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von Cyclopropenonen am Metallzentrum zu Platinacyclobutenonen^[2]. Wir berichten nun über eine anders verlaufende Aktivierung von Diphenylcyclopropenon, bei der die Öffnung des dreigliedrigen Rings durch völlige Spaltung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bewirkt wird.

In Toluol reagiert Diphenylcyclopropenon bei 25°C mit dem dreikernigen Platinkomplex $[\text{Pt}_3(\text{tBuNC})_6]$ ^[3] unter Bildung der gelben zweikernigen Verbindung $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-(PhC)}_2\text{CO}\}(\text{tBuNC})_4]$ (1) [$\nu_{\text{max}}(\text{NC}) = 2168$ und 2140 cm^{-1}], deren Molekülstruktur durch Röntgen-Strukturanalyse am Einkristall^[4] aufgeklärt wurde (Abb. 1).

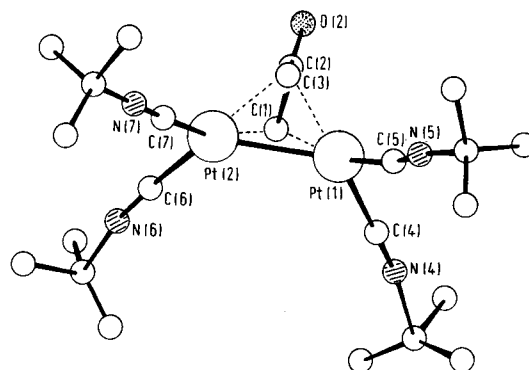


Abb. 1. Molekülstruktur von μ_2 -(Dibenzylketon- α,α' -diyliden)-tetra-tert-butylisocyanidplatina (1); die beiden Phenylgruppen des brückenbildenden Liganden sind nicht eingezeichnet.

Das durch Ringöffnung entstandene Fragment $\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)$ ist im Komplex senkrecht zur $\text{Pt}-\text{Pt}$ -Achse angeordnet, die ursprünglich an der CC -Doppelbindung des Cyclopropenonrings beteiligten Atome $\text{C}(1)$ und $\text{C}(3)$ haben nun einen Abstand von $2.18(2)\text{ \AA}$ ^[5]. Die beiden Platinatome befinden sich in annähernd quadratisch-planarer Umgebung und sind von $\text{C}(1)$ und $\text{C}(3)$ gleich weit entfernt (mittlerer $\text{Pt}-\text{C}$ -Abstand 2.11 \AA ^[6]. Die Distanz zwischen $\text{C}(2)$ und den Platinatomen (im Mittel $2.50(2)\text{ \AA}$) ist größer als die Summe der Kovalenzradien (1.99 \AA), dennoch sprechen ^{13}C -NMR-Befunde^[7] für eine bindende Wechselwirkung. Die mit $1.26(2)\text{ \AA}$ ungewöhnlich lange $\text{C}(2)\text{O}(2)$ -Bindung spiegelt sich in einer anormal niedrigen $\nu_{\text{max}}(\text{CO})$ -Bande bei 1556 cm^{-1} wider.

Die ungewöhnliche Bildungsweise des Komplexes (1) ist kein Einzelfall. Behandelt man $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$)^[8] in Diethylether bei -50°C mit Methyl(vinyl)keton und gibt dazu Diphenylcyclopropenon, so entsteht der gelbe kristalline Komplex $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-(PhC)}_2\text{CO}\}(\text{cod})_2]$ (2), $\text{Fp} = 206^\circ\text{C}$ (Zers.), $\nu_{\text{max}}(\text{CO}) = 1570\text{ cm}^{-1}$. (2) reagiert mit tert-Butylisocyanid zu (1), mit Hydrogentetrafluorborat zum