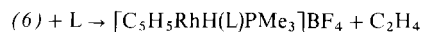


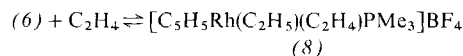
C_5H_5 -Signale im 1H -NMR-Spektrum stützt diese Annahme; vgl. dazu auch [5].

Das Gleichgewicht zwischen Ethylen-Hydrido- und Ethyl-Komplex dokumentiert sich auch in der Reaktivität von (6): Mit CO oder $P(iPr)_3$ läßt sich das Ethylen aus dem Komplex verdrängen. Mit C_2H_4 entsteht die Verbindung (8), aus der sich sowohl im festen Zustand als auch in Lösung unter C_2H_4 -Eliminierung (6) regenerieren kann; für die Bildung von (8) erscheint eine Anlagerung von Ethylen an die freie Koordinationsstelle des Kations $[C_5H_5Rh(C_2H_5)PMe_3]^+$ plausibel.

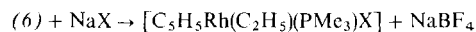


(5), $L = CO$

(7), $L = P(iPr)_3$



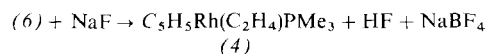
Analog wie mit Ethylen reagiert (6) auch mit NaCl, NaBr oder NaI zu Neutralkomplexen (9)–(11), die durch Elementaranalysen, 1H -NMR-Daten und Massenspektren charakterisiert sind. Bei der Reaktion von (6) mit NaF (in Wasser oder Nitromethan) findet eine Deprotonierung des Ethylen(hydrido)metall-Kations statt, und man erhält (4).



(9), $X = Cl$

(10), $X = Br$

(11), $X = I$



Durch unsere Befunde wird erstmals nachgewiesen, daß unter Normalbedingungen in Lösung ein Ethylen-Hydrido-Metallkomplex neben einem Ethyl-Metallkomplex im Gleichgewicht vorliegen kann. Dieses Ergebnis ist für das Verständnis der Insertion von Olefinen in $M-H$ -Bindungen von genereller Bedeutung.

Eingegangen am 29. November 1978 [Z 143a]

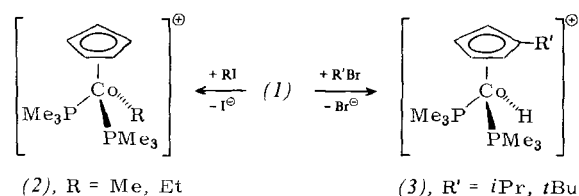
- [1] Basische Metalle, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Bayer AG, Leverkusen, und Degussa, Hanau, unterstützt. cand. chem. B. Klingert danken wir für experimentelle Mitarbeit. 14. Mitteilung: K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 93, 3793 (1971); A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1848; F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, ibid. 1974, 1324.
- [3] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, Chem. Ber., im Druck.
- [4] Beim Erwärmen bis $+60^\circ C$ bleibt die Form der beiden breiten Signale bei $\delta \approx -10.5$ und 3.3 nahezu gleich. Aufgrund des großen Unterschiedes in der chemischen Verschiebung wird der Koaleszenzpunkt wahrscheinlich erst bei viel höherer Temperatur erreicht.
- [5] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Yarrow, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2084.

Schrittweise Addition einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base an eine Metall-Metall-Bindung^[1]

Von Helmut Werner und Werner Hofmann^[*]

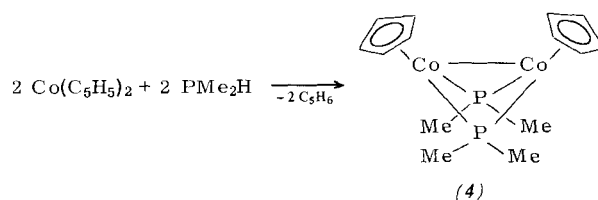
$C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (1) reagiert mit Methyl- und Ethyliodid zu ionischen Verbindungen des Typs (2)^[2a], mit Isopropyl- und *tert*-Butylbromid jedoch zu solchen des Typs (3)^[2b].

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



Wenn es richtig ist, daß der unterschiedliche Reaktionsverlauf sterische Ursachen hat, sollte es möglich sein, daß ein Komplex $C_5H_5CoL_2$ – oder auch $C_5H_5Co(PMe_3)L$ – mit einem Liganden L, der kleiner als PMe_3 ist, mit $iPrBr$ oder $tBuBr$ zu einem Kation mit stabiler $Co-R'$ -Bindung reagiert. Deshalb versuchten wir, $C_5H_5Co(PMe_2H)_2$ und/oder $C_5H_5Co(PMe_3)(PMe_2H)$ herzustellen.

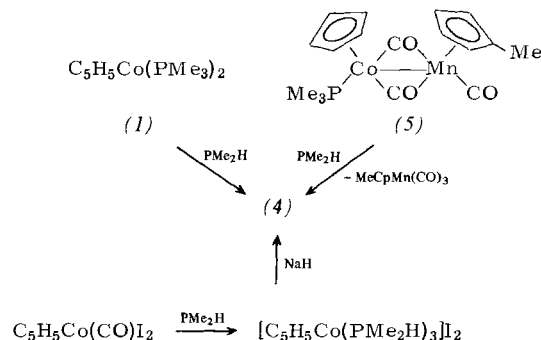
Die Bis(phosphit)-Komplexe $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ ($R = Me, Et, Ph$)^[3a] und auch (1)^[3b] sind aus Cobaltocen erhältlich. Dimethylphosphan setzt sich bei $25^\circ C$ und Normaldruck ebenfalls mit $Co(C_5H_5)_2$ um, wobei aber quantitativ der Zweikernkomplex (4) entsteht; der erwartete Halbsandwichkomplex $C_5H_5Co(PMe_2H)_2$ läßt sich auch intermediär nicht nachweisen.



Der zu (4) analoge Bis(μ -diphenylphosphido)-Komplex ist durch Reaktion von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit P_2Ph_4 zugänglich^[4]. Die Darstellung von (4) gelingt auf diesem Wege nicht; mit P_2Me_4 bildet sich der μ -Diphosphan-Komplex $C_5H_5(CO)Co(PMe_2PMe_2)Co(CO)C_5H_5$ ^[4].

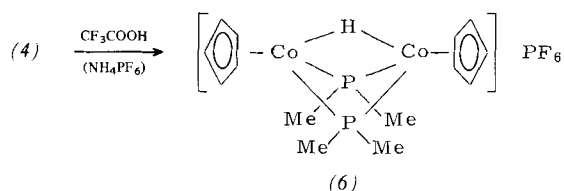
Unsere Versuche zur Synthese von $C_5H_5Co(PMe_3)(PMe_2H)$ führten ebenfalls zu (4). Dessen Bildung aus (5) ist insofern bemerkenswert, als der $(Co-Mn)$ -Zweikernkomplex mit anderen Lewis-Basen L (PPh_3 , $P(OMe)_3$, $P(OPh)_3$, Alkenen, Alkinen etc.) stets zu $C_5H_5Co(PMe_3)L$ und $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ reagiert^[5].

(4) entsteht auch bei der Reduktion des Dikations $[C_5H_5Co(PMe_2H)_3]^{2+}$, das – ähnlich wie $[C_5H_5Co(PMe_3)_3]^{2+}$ ^[1, 2a] – durch Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit PMe_2H in Methanol in sehr guter Ausbeute erhältlich ist.



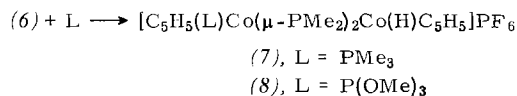
Nach MO-Rechnungen^[6] für $[(CO)_nM(\mu-PPh_2)]_2$ besetzt das σ -Elektronenpaar der Metall-Metall-Bindung das HOMO dieser Moleküle. Falls dies auch für (4) zutrifft, sollte seine $Co-Co$ -Bindung nucleophilen Charakter haben und mit Elektrophilen reagieren. Mit MeI findet bei Raumtemperatur keine Umsetzung statt. Hingegen reagiert (4) mit Trifluoressigsäure rasch und quantitativ zu einem kationischen μ -Hydridodicobaltkomplex, der nach Umfällen mit NH_4PF_6 als Hexa-

fluorophosphat (6) in dunkelbraunen, luftbeständigen Kristallen isolierbar ist^[7].



Für das Kation von (6) vermuten wir eine tripeldeckerähnliche Struktur^[8]. Nach Hoffmann et al.^[9] sollten Zweikernkomplexe dieses Typs dann bevorzugt stabil sein, wenn die beiden Metallatome 30 oder 34 Valenzelektronen besitzen; auf (6) trifft die „34-Elektronen-Regel“ zu. In Einklang mit der vorgeschlagenen Brückenstruktur beobachtet man das NMR-Signal des CoHC-Co-Protons bei wesentlich höherem Feld ($\delta = -21$!) als das CoH-Proton von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+{}^{[2a]}$. Die starke Verbreiterung des Signals ist darauf zurückzuführen, daß das Brücken-H-Atom mit zwei Co-Kernen (die ein Quadrupolmoment haben) verbunden ist.

(6) reagiert wie auch der 34-Elektronen-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+{}^{[8]}$ mit Lewis-Basen: Mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ entstehen in sehr guter Ausbeute ($>80\%$) die Verbindungen (7) bzw. (8), deren rote, nur wenig luftempfindliche Kristalle in Aceton sowie Nitromethan gut löslich sind.



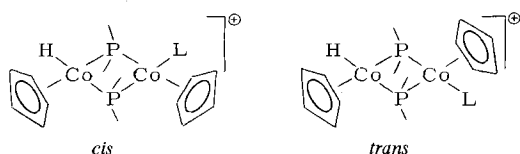
Die Öffnung der CoHC-Co-Brücke bei der Bildung von (7) und (8) wird durch die ^1H -NMR-Spektren bestätigt (Tabelle 1). Im Vergleich zu (6) ist z. B. im Spektrum von (7) das

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der Komplexe (4), (6), (7) und (8) (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Solvens	C_5H_5	$\mu\text{-PMe}_2$	Co—H	L
(4)	C_6H_6	4.60 t [$J_{\text{PH}}=0.8$]	1.7 vt 1.2 vt		
(6)	$[\text{D}_6]\text{-DMSO}$	5.23 t [$J_{\text{PH}}=0.4$]	1.73 vt 1.54 vt	—21.0 t [$J_{\text{PH}}=60$]	
(7)	CD_3NO_2	4.96 s 4.80 s	2.06 vt 1.47 vt	—13.3 t [$J_{\text{PH}}=66$]	1.73 d [$J_{\text{PH}}=10$]
(8) [a]	CD_3NO_2	5.07 s 5.02 s 4.83 s 4.77 s	2.19 — 1.45 [b]	—12.7 t (br) [$J_{\text{PH}}=4.2$]	4.09 d 3.92 d [$J_{\text{PH}}=4.0$]

[a] Gemisch von zwei Isomeren (siehe Text); [b] Überlagerung von vier virtuellen Triplets.

Hydrid-Signal um 7.7 ppm nach tieferem Feld verschoben und erscheint in einem ähnlichen Bereich wie für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+$. Während die Reaktion von (6) mit PMe_3 praktisch nur ein Produkt ergibt, weist das NMR-Spektrum von (8) auf zwei Isomere – wahrscheinlich *cis/trans*-Isomere – hin.



Trimethylphosphan ist sperriger als Trimethylphosphit^[10] und kann daher möglicherweise nur von der sterisch günstigeren Seite an einem der Cobaltatome von (6) angreifen. Die

NMR-Daten von (7) lassen keine Entscheidung darüber zu, ob in diesem Fall das entsprechende *cis*- oder *trans*-Isomer vorliegt.

Mit anionischen Lewis-Basen wie H^- oder Me^- reagiert (6) nicht unter Addition: Die Reaktionen mit NaH (in Tetrahydrofuran) oder mit LiCH_3 (in Ether) führen quantitativ zum Neutralkomplex (4).

Unser Befund, daß die schrittweise Addition einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base an eine Metall-Metall-Bindung möglich ist, ohne daß die Zweikernstruktur zerstört wird, könnte von allgemeiner Bedeutung sein. So könnte die erhöhte Reaktivität von Carbonylmetall-Clustern (z. B. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$) in Gegenwart von Lewis-Säuren wie AlCl_3 ^[11] auf der primären Öffnung einer M—M-Bindung und der anschließenden Reaktion der Zwischenstufe mit einer Lewis-Base wie z. B. CO beruhen. Auf die Möglichkeit, daß auch die Ligandensubstitution an Zweikernkomplexen oder Clustern durch eine M—M-Bindungsspaltung eingeleitet wird, hat Vahrenkamp^[12] kürzlich hingewiesen.

Eingegangen am 12. Dezember 1978 [Z. 143b]

- [1] Basische Metalle, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. cand. chem. J. Wolf danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 16. Mitteilung: A. Spencer, H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] a) H. Werner, W. Hoffmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977); b) Angew. Chem. 89, 835 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 794 (1977).
- [3] a) H. Neukomm, H. Werner, Helv. Chim. Acta 57, 1067 (1974); b) H. Werner, B. Juthani, unveröffentlicht.
- [4] R. G. Hayter, L. F. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1964).
- [5] K. Leonhard, H. Werner, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977); K. Leonhard, B. Juthani, H. Werner, unveröffentlicht.
- [6] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 14, 3103 (1975).
- [7] Zur Protonierung von Zweikernkomplexen und Isolierung stabiler PF_6^- -Salze vgl. K. Fauvel, R. Mathieu, R. Poilblanc, Inorg. Chem. 15, 976 (1976).
- [8] H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).
- [9] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
- [10] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [11] G. C. Demitras, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 2796 (1977).
- [12] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978).

Überraschende Umwandlung von Azulen durch Cycloaddition mit 1-(Diethylamino)propin^[**]

Von Klaus Hafner, Hans Jörg Lindner und Werner Ude^[*]

Azulen (1) reagiert als Prototyp nichtbenzoider „aromatischer“ Kohlenwasserstoffe^[1] mit Elektrophilen und Nucleophilen unter Substitution in 1($=\equiv 3$)- bzw. 4($=\equiv 8$)- oder 6-Stellung. Mit elektronenarmen Alkinen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester kann (1) jedoch nicht nur eine addierende Substitution^[2a], sondern – analog elektronenreichen Alkinen^[2b] – auch eine thermisch induzierte dipolare Cycloaddition am fünfgliedrigen Ring eingehen; eine Valenzisomerisierung des Primäradduktes (2) ergibt als nächsthöheres Homologes von (1) das Heptalen-Derivat (3)^[2c]. Wir versuchten jetzt, (1) auch mit elektronenreichen Alkinen wie 1-(Diethylamino)propin (4) umzusetzen, um durch eine vermutlich gleichfalls dipolare Cycloaddition am siebengliedrigen Ring das Addukt (5) zu erhalten, dessen Valenzisomerisierung zum

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. W. Ude
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.