

scharfes Signal bei $\delta = 106.31$, das sich beim Abkühlen auf -30°C in zwei unterschiedlich breite Signale aufspaltet. Dasjenige bei höherem Feld ($\delta = 100.63$) wird bei -80°C zu einem scharfen Dublett mit $J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, während dasjenige bei niedrigerem Feld ($\delta \approx 110.4$ bei -35°C) im Untergrund verschwindet.

Unseres Wissens gibt es außer (4a)–(4c) noch zwei weitere Verbindungen, und zwar der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNR}_2)$ [$\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$]^[5], in denen je ein η^5 - und η^1 - C_5H_5 -Ligand vorliegt und ein π/σ -Ringtausch (neben einer metallotropen Umlagerung) stattfindet^[6]. Cotton vermutet, daß der Ringtausch in diesen Komplexen durch den Übergang eines der Liganden NO oder S_2CNR_2 von einem 3-Elektronen- in einen 1-Elektronendonator ermöglicht wird^[7]. Der η^1 - C_5H_5 -Ligand könnte dann in eine stärkere Wechselwirkung mit dem Metall treten, wobei in einem Zwischenstadium des Austauschs eine η^4 - C_5H_5 -Koordination postuliert wird. Ein solcher Mechanismus kommt für den Ringtausch in (4a)–(4c) nicht in Frage. Wir nehmen an, daß beim Übergang von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdL}$ in $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdL}$ eine Zwischenstufe gebildet wird, in der beide Ringe η^3 -gebunden sind. Die Zahl der Elektronen in der Valenzschale des Palladiums würde sich so gegenüber (4a)–(4c) nicht ändern.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 349]

- [1] Strukturdynamische Organometall-Komplexe, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] P. M. Matulis: The Organic Chemistry of Palladium. Academic Press, New York 1971, Vol. I, S. 254.
- [3] H. Werner, H. J. Kraus, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 814.
- [4] Zur Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}$ aus dem als Zwischenstufe postulierten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}$ siehe: Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharkova, N. A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR 181, 372 (1968); V. Harder, H. Werner, Helv. Chim. Acta 56, 1620 (1973).
- [5] M. M. Hunt, W. G. Kita, B. E. Mann, J. A. McCleverty, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 467; W. G. Kita, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, Chem. Commun. 1971, 420.
- [6] In der wohl bekanntesten Verbindung mit einem η^5 - und einem η^1 - C_5H_5 -Liganden, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$, ist nur eine metallotrope Umlagerung, jedoch kein π/σ -Ringtausch nachweisbar^[7].
- [7] F. A. Cotton in F. A. Cotton, L. M. Jackman: Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, New York 1975, S. 423.

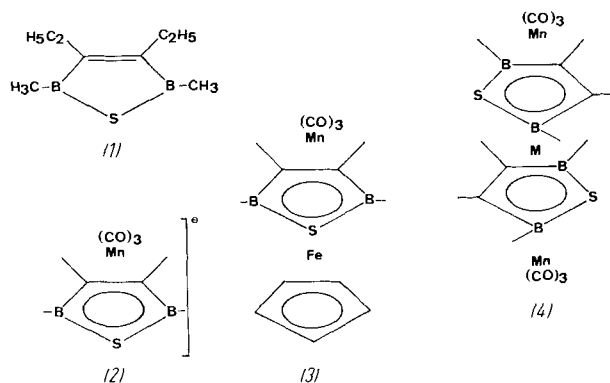
Neue Wege zu Dreikernkomplexen – Struktur des Tetradecker-Sandwichkomplexes Bis(η -thiadiborolencobalt- μ , η -thiadiboroleneisen)^[1]

Von Walter Siebert, Wilfried Rothermel, Christian Böhle, Carl Krüger und David J. Brauer^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

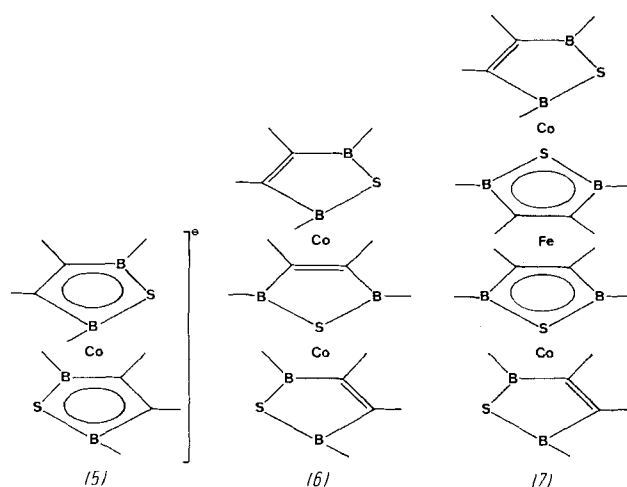
Die Synthese von Tripeldecker-Komplexen gelingt durch Umsetzung zweikerniger Carbonylmetallverbindungen mit Lewis-aciden Borheterocyclen^[2] sowie nahezu quantitativ durch „Aufstockung“ von Sandwichverbindungen^[3] mit Metallkomplexfragmenten $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}, (\text{CO})_3\text{M}]$. Für Tetradecker-Komplexe lassen sich mehrere Synthesewege konzipieren, von denen erstmals die Thermolyse des Tripeldecker-

Salzes $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Fe} \cdot (1) \cdot \text{Mn}(\text{CO})_3]^+ \text{AlCl}_4^-$ zentrosymmetrisches (4), $\text{M} = \text{Fe}$, in geringer Ausbeute ergab^[1]. Frühere Versuche^[4] zur Herstellung von (4) aus dem Tricarbonylmangan- η -thiadiborolen-Anion (2) und FeCl_2 scheiterten, da das Anion (2) nicht aus $(\text{CO})_5\text{MnNa}$ und (1) zugänglich ist. Wir berichten nun über die Spaltung von Tripeldecker-Verbindungen mit Cyclopentadienid und Umsetzung der dabei gebildeten anionischen Einkern- zu Dreikernkomplexen.



Die Reaktion von (3)^[1] mit C_5H_5^- liefert Ferrocen und (2); letzteres bildet mit MCl_2 die Tetradecker-Komplexe (4) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni ; Ausb.: 23, 45 und 2%). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eisenkomplexes (4) treten breite, schwach strukturierte Signale auf, die das Vorliegen von Konformeren andeuten. Der paramagnetische Cobaltkomplex (4) mit 43 Valenzelektronen zeigt ein 8-Linien-ESR-Spektrum [$\langle g \rangle = 2.099$, $a(^{59}\text{Co}) = 39.7(2)$ G], hervorgerufen durch $I = 7/2$ von ^{59}Co . Für die schwarzen Komplexe (4) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) werden analoge MS-Fragmentierungen und die IR-Absorptionen $\nu(\text{CO}) = 2022$ (s), 1957 (s), 1946 (s) cm^{-1} in C_2Cl_4 gefunden.

Beim Versuch, im Tripeldecker-Sandwichkomplex (6) das Thiadiborolencobalt-Fragment gegen Tricarbonylmangan auszutauschen, entstand überraschend der Cobaltkomplex (4) in 9% Ausbeute. Offensichtlich wird der mit $[(1) \cdot \text{Co} \cdot (1) \cdot \text{Co}(\text{CO})_2]$ ^[5] isoelektronische 30-Valenzelektronen-Komplex $[(1) \cdot \text{Co} \cdot (1) \cdot \text{Mn}(\text{CO})_3]$ durch überschüssiges $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ zum Tetradecker (4), $\text{M} = \text{Co}$, aufgestockt.



Analog (3) läßt sich (6) mit C_5H_5^- in $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co} \cdot (1)]$ und das Anion (5) – isoliert als Tetraphenylphosphonium-Salz (96% Ausb.) [$\delta^1\text{H} = 7.2\text{--}8.0$ (M, 20), 1.85 (M, 8), 0.86 (T, 12), 0.22 (S, 12) (in CH_2Cl_2); $\delta^{11}\text{B} = 24.7$ (in CH_2Cl_2)] – spalten. (5) reagiert mit FeCl_2 zum schwarzen Tetradecker-Sandwichkomplex (7) in 29% Ausbeute. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. W. Rothermel, Dipl.-Chem. C. Böhle
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1
Priv.-Doz. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1
Dr. D. J. Brauer
Gesamthochschule, FB 9 – Anorganische Chemie
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal-Eilberfeld

dieses 42-Valenzelektronen-Komplexes zeigt ähnlich wie das von (4), $M = \text{Fe}$, sich teilweise überlappende Signale [$\delta = 2.2$ (M, 6), 1.09 (S, 6), 1.04 (T, 12), 0.99 (T, 12), 0.96 (S, 6)], die auf Konformere in Lösung hindeuten. Für (7) hatten wir aufgrund analytischer und MS-Daten eine Tetradecker-Sandwichanordnung vorgeschlagen^[6a], die durch die Kristallstrukturanalyse^[7] bestätigt wird (Abb. 1).

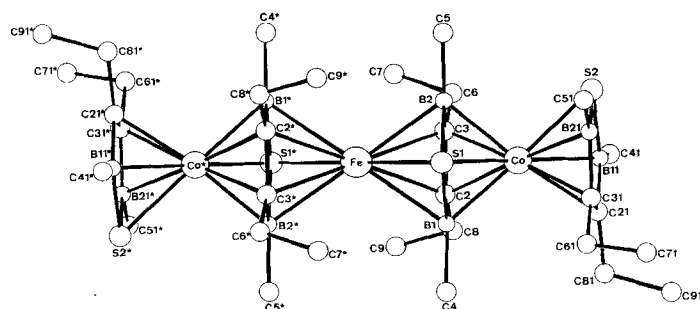


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (7) im Kristall.

Der $\text{Fe} \cdots \text{Co}$ -Abstand ist mit 3.5370(4) Å größer als $\text{Fe} \cdots \text{Mn}$ [3.400(7) Å] in (4). Eisen bildet wie in (4), $M = \text{Fe}$, das Inversionszentrum; die μ -Ringe sind zueinander *trans*-ständig, die η -Liganden sind fast parallel zueinander und um 102.2° verdreht. Ein Vergleich der Abstände der Metallatome zu den besten Ebenen der Liganden (D) in (4) und (7) ergibt eine Verlängerung um 0.16 Å für Mn/Co [$\text{Mn}-\text{D}$ (4) 1.757 Å; $\text{Co}-\text{D}$ (7) 1.601 Å], jedoch eine Verkürzung um 0.3 Å für $\text{Fe}-\text{D}$ [$\text{Fe}-\text{D}$ (4) 1.631 Å; $\text{Fe}-\text{D}$ (7) 1.934 Å]. In Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen an Tripeldecker-Verbindungen^[8] finden wir einen um 0.090 Å verlängerten $\text{Co}-\eta\text{-D}$ -Abstand [1.691 Å] gegenüber $\text{Co}-\mu\text{-D}$ [1.601 Å] in (7). (7) läßt sich nach den Cluster-Regeln durch zwei *nido*- und zwei *closo*-Strukturen mit insgesamt $2 \times 16 + 2 \times 16 = 64$ Gerüstelektronen beschreiben, denen 42 Valenzelektronen nach der π^6/d^6 -Systematik gegenüberstehen. Über weitere, strukturell aber noch nicht gesicherte Tetradecker-Sandwichkomplexe wurde kürzlich berichtet^[6].

Arbeitsvorschrift

0.66 g (1.07 mmol) (6) und 0.14 g (1.60 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ werden in 50 ml Tetrahydrofuran 20 h gerührt. Danach gibt man FeCl_2 im Überschuß zu, rührt wieder 20 h und filtriert die Feststoffe ab. Aus dem Rückstand des eingedampften Filtrats sublimiert man Ferrocen und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co} \cdot (1)]$ ab und eluiert mehrfach mit je 30 ml Toluol, aus dem beim Abkühlen schwarze, stäbchenförmige Kristalle von (7) (0.13 g, 29%) kristallisieren; $\text{Fp} = 210\text{--}212^\circ\text{C}$ (Zers.).

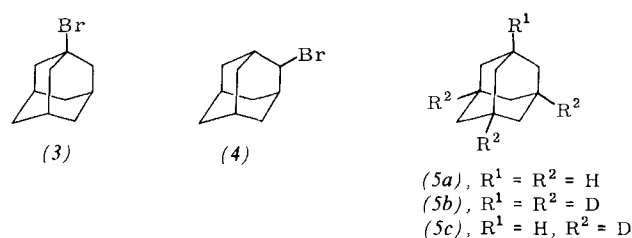
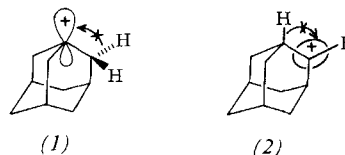
Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 350]

- [1] 2. Mitteilung über Tetradecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90, 558 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 527 (1978).
- [2] W. Siebert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25, 597 (1977) und zit. Lit.; *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 18, im Druck.
- [3] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2, 239 (1972); W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, *Angew. Chem.* 90, 917 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 869 (1978).
- [4] C. Böhle, Diplomarbeit, Universität Marburg 1977.
- [5] W. Rothermel, Dissertation, Universität Marburg 1979.
- [6] a) W. Siebert, Vortrag beim Autumn Meeting 1978, Chem. Soc., Warwick (England); b) R. N. Grimes, Vortrag beim Autumn Meeting 1978, Chem. Soc., Warwick (England).
- [7] Kristalldaten: $a = 10.102(2)$, $b = 12.309(2)$, $c = 9.0448(8)$ Å, $\alpha = 94.805(5)$, $\beta = 111.657(9)$, $\gamma = 89.89(1)^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.335 \text{ g cm}^{-3}$; 7275 Reflexe, davon 4188 beobachtet; $R = 0.039$.
- [8] W. Siebert et al., C. Krüger et al., *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Stabiles 2-Adamantylkation in der Gasphase^[**]

Von Chrysostomos Wesdemiotis, Marita Schilling und Helmut Schwarz^[*]

1- und 2-Adamantylkationen (1) bzw. (2) sollten unter geeigneten Bedingungen als stabile Spezies nachweisbar sein, da die sterische Beziehung zwischen dem leeren Orbital am Kationenzentrum und dem Orbital der wandernden Gruppe eine intramolekulare [1,2]-Hydridverschiebung nicht zuläßt^[1]. Im supersauren Medium und in der Gasphase konnte bisher allerdings nur (1) als stabiles Kation nachgewiesen werden^[2]; alle Versuche, (2) zu isolieren oder spektroskopisch zu identifizieren, scheiterten^[1e,3].



Wir haben aus 1- und 2-Bromadmantan (3) bzw. (4) durch dissoziative Ionisation in der Gasphase die $[\text{M}-\text{Br}]^+$ -Ionen erzeugt und deren Stoßaktivierungsspektren (CA)^[4] aufgenommen. Trotz gewisser Gemeinsamkeiten sind die CA-Spektren der $[\text{M}-\text{Br}]^+$ -Ionen aus (3) und (4) so unterschiedlich (siehe z. B. den in Abb. 1 wiedergegebenen Ausschnitt im Bereich $m/e = 65$ bis 81^[5]), daß wir den Ionen *verschiedene* Strukturen zuordnen müssen (Fingerprint-Kriterium).

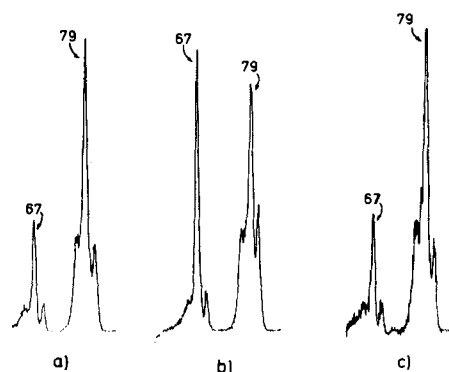


Abb. 1. Ausschnitt aus den CA-Spektren der Ionen $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ a) aus (3), $[\text{M}-\text{Br}]^+$; b) aus (4), $[\text{M}-\text{Br}]^+$; c) aus (5a), $[\text{M}-\text{H}]^+$; die Zahlen sind die m/e -Werte der stoßinduziert erzeugten Fragmente.

Eine exotherme Isomerisierung der $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ -Ionen vor oder während der Br^- -Eliminierung kann ausgeschlossen werden, da die beim unimolekularen Zerfall von (3) und (4)

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. C. Wesdemiotis, cand. chem. M. Schilling
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin unterstützt.