

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).

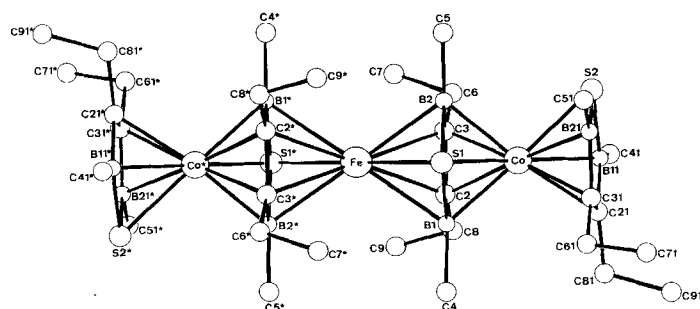


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (7) im Kristall.

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.).

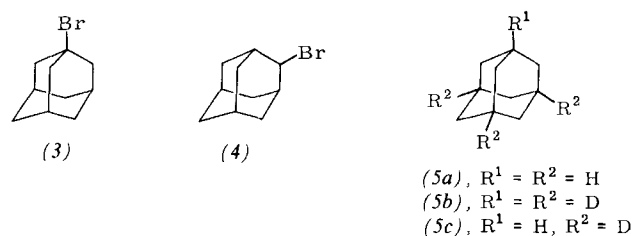
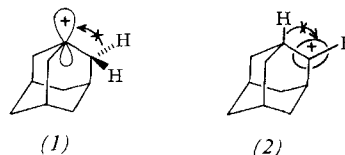
Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 350]

- [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-Bromadamantan (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).

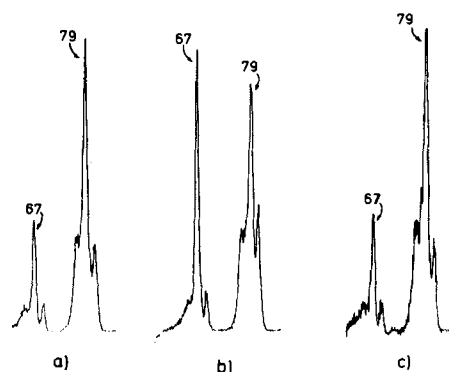


Abb. 1. Ausschnitt aus den CA-Spektren der Ionen $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ a) aus (3), $[\text{M}-\text{Br}]^+$; b) aus (4), $[\text{M}-\text{Br}]^+$; c) aus (5a), $[\text{M}-\text{H}]^+$; die Zahlen sind die m/e -Werte der stoßinduziert erzeugten Fragmente.

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.

freigesetzte kinetische Energie, $T^{1/2}$, und auch die Linienform der Übergangssignale^[6] gleich sind: Für den Prozeß $[(3)]^{+*} \rightarrow [M-Br]^+$ erhalten wir $T^{1/2} = 0.25 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für den Zerfall von $[(4)]^{+*}$ einen Wert von $T^{1/2} = 0.26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Da der Zerfall von (3) mit Sicherheit als einfache Dissoziation unter Bildung des stabilen 1-Adamantylkations (1) anzusehen ist, muß aufgrund der CA- und T-Befunde geschlossen werden, daß aus dem Radikalkation von (4) in einer mechanistisch analogen Reaktion (d. h. ohne Umlagerung oder σ -Nachbargruppenbeteiligung) Brom eliminiert wird – also das gesuchte 2-Adamantylkation (2) entsteht.

Bemerkenswert ist, daß das CA-Spektrum des $[M-H]^+$ -Ions von Adamantan (5a) und das CA-Spektrum von (1) identisch sind. Dies bedeutet, daß entweder die tertiäre C—H-Bindung spezifisch dissoziiert oder aber das Kation bei unspezifischer H-Eliminierung nachträglich zu (1) isomerisiert. Die zuletzt genannte Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da aus dem tetradeutierten Adamantan (5b) ausschließlich Deuterium eliminiert wird. Das trideutiertere (5c) verliert H^+ und D^+ ; nach Korrektur der statistischen Wahrscheinlichkeit für die H/D-Eliminierung erhält man aus den Meßdaten einen kinetischen Isotopieeffekt $k_H/k_D = 1.9$.

Eingegangen am 15. Mai, ergänzt am 15. Juni 1979
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 352 a]

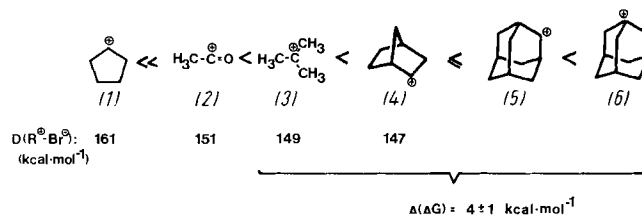
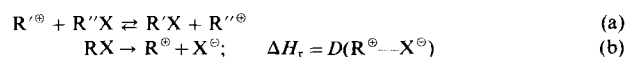
- [1] a) P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 81, 539 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 529 (1969); b) P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Raber, J. L. Fry, M. A. McKervey, J. R. Alford, B. D. Cuddy, V. G. Keizer, H. W. Geluk, J. L. M. A. Schlattmann, J. Am. Chem. Soc. 92, 5246 (1970); c) D. M. Brouwer, H. Hogeveen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 211 (1970); d) M. L. Sinnott, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 1446; e) P. Vogel, M. Saunders, W. Thielecke, P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1971, 1429.
[2] P. v. R. Schleyer, R. C. Fort, Jr., W. E. Watts, M. B. Comisarow, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 86, 4195 (1964); G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas,

- [6] Siehe hierzu: D. H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977); D. H. Williams, B. J. Stapleton, R. D. Bowen, Tetrahedron Lett. 1978, 2919; R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, Angew. Chem. 91, 484 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 451 (1979).

Ionencyclotronresonanz-Untersuchung von *tert*-Butyl-, 2-Norbornyl- sowie 1- und 2-Adamantylkationen^[**]

Von Raymond Houriet und Helmut Schwarz^[*]

Die relative Stabilität von Carbokationen R^{\oplus} in der Gasphase läßt sich durch Ionencyclotronresonanz(ICR)-Spektroskopie^[1] bestimmen; dazu wird beispielsweise die Richtung von Anionen-Übertragungen und die Lage des Gleichgewichts ermittelt [Gl. (a), $X = F, Br$]. Die Energie der heterolytischen Dissoziation, $D(R^{\oplus}-X^{\ominus})$, die als Maß für die relative Stabilität von R^{\oplus} angesehen wird^[2,3] und durch Gl. (b) definiert ist, kann aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (a) berechnet werden^[3].



Schema 1. Stabilitätssequenz der Kationen (1) bis (6); $D(R^{\oplus}-X^{\ominus})$ -Werte wurden [3b] entnommen.

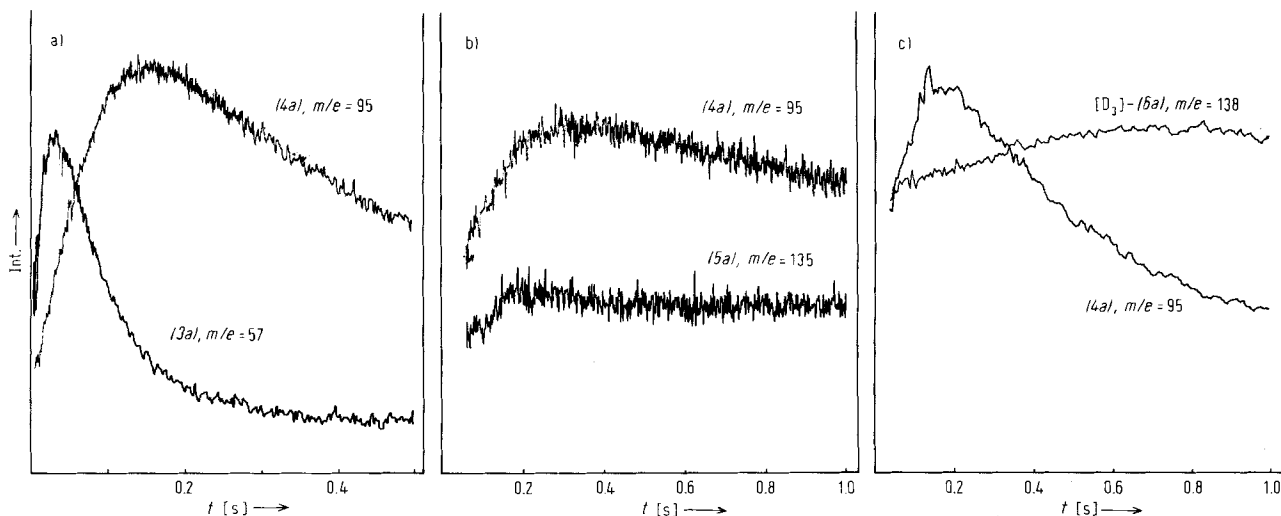


Abb. 1. Ionenintensitäten als Funktion der Zeit in binären Mischungen von a) *exo*-2-Norbornylbromid (4a) (2.3×10^{-6} Torr) und *tert*-Butylbromid (3a) (8×10^{-6} Torr), b) (4a) und 2-Adamantylbromid (5a) (1:1-Mischung, 5.5×10^{-6} Torr) und c) (4a) und $[D_3]$ -6a (1:1-Mischung, 7.2×10^{-6} Torr).

- C. U. Pittman, Jr., ibid. 87, 997 (1965); G. A. Olah, J. Lukas, ibid. 90, 933 (1968); R. H. Staley, R. D. Wieting, J. L. Beauchamp, ibid. 99, 5964 (1977).
[3] P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung. Wir danken Prof. Schleyer, Erlangen, für Anregungen zu dieser Arbeit.
[4] Zur Methode: K. Leusen, H. Schwarz, Angew. Chem. 88, 589 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 509 (1976); R. G. Cooks: Collision Spectroscopy. Plenum Press, New York 1978; F. W. McLafferty in M. L. Gross: High Performance Mass Spectrometry: Chemical Applications. ACS Symp. Ser. 70, American Chemical Soc., Washington, D. C., 1978; K. Leusen: Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry. Verlag Chemie, Weinheim 1978.
[5] Auf die Wiedergabe der kompletten, datenreichen Spektren wird hier verzichtet.

[*] Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Dr. R. Houriet
Physikalisch-chemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. – H. S. dankt der ETH Lausanne für eine Gastprofessur (1979) und Prof. T. Gäumann, Lausanne, für seine Gastfreundschaft.