

(145 °C, 68.9 bar) schnell in  $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-PPh})_2$  und dann in (1) umwandelt.

Da sowohl (1) als auch (2) zwei stabile PPh-Brücken enthalten, können sie nicht leicht in einkernige Spezies dissoziieren. Aber selbst wenn dies möglich wäre, ist schwer vorstellbar, wie solche Fragmente sich bei 100–150 °C und 30–100 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$  wiederum zu (1) vereinigen könnten. Unsere Resultate schließen eine intermediäre Fragmentierung von (1) zu (6) nicht aus; bei der Rückumwandlung von (6) in (1) müßten jedoch zwei CO-Liganden abgespalten werden.

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 479]

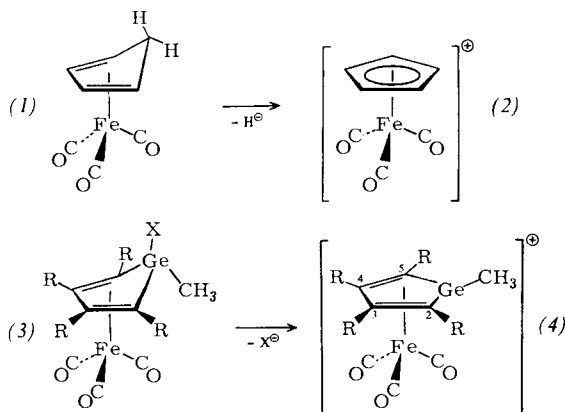
- [1] C. U. Pittman, Jr., R. C. Ryan, J. McGee, J. P. O'Connor, J. Organomet. Chem. 178, C43 (1979).  
 [2] E. L. Muetterties, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 959 (1975); 85, 451 (1975); C. U. Pittman, Jr., R. C. Ryan, Chemtech 1978, 170; A. L. Robinson, Science 194, 1150 (1976); E. L. Muetterties, ibid. 196, 839 (1977).  
 [3] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, Chem. Rev. 79, 91 (1979).  
 [4] a) T. J. Meyer, Prog. Inorg. Chem. 19, 1 (1975); b) M. Orchin, W. Rupilius, Catal. Rev. 6, 85 (1972); c) E. Cesarotti, A. Fusi, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. Mol. Catal. 4, 205 (1978).  
 [5] R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 99, 1986 (1977).  
 [6] R. C. Ryan, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975).  
 [7] R. C. Ryan, J. P. O'Connor, C. U. Pittman, Jr., noch unveröffentlicht.  
 [8] E. R. Tucci, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 7, 32, 125, 227 (1968); 9, 516 (1970).  
 [9] L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, J. Organomet. Chem. 13, 469 (1968).

## Das $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeMe})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Kation: Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse<sup>[\*]</sup>

Von Peter Jutzi, Alfons Karl und Peter Hofmann<sup>[\*]</sup>

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Tricarbonyl( $\eta^4$ -cyclopentadien)eisen (1) kann durch Hydridabspaltung in das Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen-Kation (2) umgewandelt werden<sup>[1]</sup>. Wir haben nun bei den Germanium-haltigen Komplexen (3a) und (3b)<sup>[2]</sup> eben-



(3a-c),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{H}$ , Cl bzw. F; (3d),  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{F}$   
 (4a, b),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , Anion =  $\text{BF}_4^-$  bzw.  $\text{SbF}_6^-$ ; (4c),  $\text{R} = \text{H}$

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. A. Karl  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 Neue Adresse:  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1  
 Doz. Dr. P. Hofmann  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. A. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Wir danken Dr. J. Pebler, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.

falls den anionischen Liganden X abspalten können: Durch Umsetzung von (3a) mit  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  läßt sich das Hydrid-Ion, durch Reaktion von (3b) mit  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgSbF}_6$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  das Chlorid-Ion quantitativ entfernen. Die hierbei in röntgenamorpher Form entstehenden gelben Salze (4a) bzw. (4b) sind sehr hydrolyseempfindlich und thermolabil. Beim Erwärmen, bevorzugt im Vakuum, bilden sie die Fluorverbindung (3c) sowie  $\text{BF}_3$  bzw.  $\text{SbF}_5$ . Daß (4a) und (4b) 1:1-Elektrolyte sind, wird durch Leitfähigkeitsmessungen in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  bestätigt.

Interessanterweise ist das Kation in den Salzen (4a) und (4b) nun nicht – in Analogie zu (2) – als  $\eta^5$ -Germacyclopentadienyl-, sondern als  $\eta^4$ -Dien-Komplex aufzufassen, in welchem die positive Ladung hauptsächlich am Germaniumatom lokalisiert ist. Die vorgeschlagene Struktur ergibt sich aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten von (4a, b) und (3a-c). Tabelle 1 enthält die wichtigsten Werte für (3c) und (4b).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von (3c) und (4b).

(3c): $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CS}_2$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ int.): $\delta = 1.18$ (d, $\text{CH}_3$ , $J = 5.1$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = -1.2$ (d, $\text{CH}_3$ , $J = 11.8$ Hz), 75.0 (d, C-2, 5, $J = 14.7$ Hz), 110.8 (C-3, 4), 211.1 (d, CO, $J = 52$ Hz); IR (Cyclohexan): $\nu_{\text{CO}} = 2044, 1985$ $\text{cm}^{-1}$ ; $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum: $\delta = +0.325$ mm/s bez. auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\Delta E^Q = 1.484$ mm/s
(4b): $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): $\delta = 2.01$ ( $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): $\delta = 0.58$ ( $\text{CH}_3$ ), 82.8 (C-2, 5), 112.3 (C-3, 4), 209.2 (CO); IR ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): $\nu_{\text{CO}} = 2049, 1989$ $\text{cm}^{-1}$ ; $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum: $\delta = +0.355$ mm/s, $\Delta E^Q = 1.528$ mm/s; $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektrum: $\delta = +10.92$ mm/s, bez. auf $\text{SbIn}$ , $\Delta E^Q = < 3$ mm/s

Während sich (1) und (2) deutlich in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-,  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer- und  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Daten unterscheiden, ist dies bei (3) und (4) nicht der Fall. Wie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für die Ring-Kohlenstoffatome, die CO-Frequenzen in den IR-Spektren und die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Daten belegen, sind die elektronischen Verhältnisse in den Tricarbonyl(dien)eisen-Einheiten der Komplexe (3) und (4) einander sehr ähnlich. Die Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Methylgruppe beim Übergang von (3) nach (4) spricht ebenfalls indirekt für die positive Ladung am Germaniumatom; der relativ geringe Effekt legt eine Abschirmung durch die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit oder eine Koordination von Lösungsmittelmolekülen am dreibindigen Germanium nahe.

Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse und der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Koordination im Kation der Salze (4a, b) und in den Dienkomplexen (3a-c) wird durch MO-Modellrechnungen<sup>[3]</sup> an (3d), (4c) und (2) bestätigt. Zu einer übersichtlichen vergleichenden Beschreibung führt die störungstheoretische Analyse der Wechselwirkung des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments und seiner Valenzorbitale<sup>[4]</sup> mit den relevanten Orbitalen des jeweiligen organischen Liganden. Für (3d) resultiert das typische Bild eines Butadien- oder Cyclopentadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes<sup>[5]</sup> mit starker Abwinkelung des nicht an Eisen gebundenen Ringzentrums, wie sie von analogen Molekülen bekannt ist<sup>[6]</sup>. Die Rechnungen für das Kation (4c) zeigen, daß der Einbau des elektropositiven Ge-Atoms in den Ringliganden zu Bindungsverhältnissen führt, die denjenigen in Tricarbonyl(dien)eisen-Verbindungen – und damit in (3a-d) – weit ähnlicher sind als den Bindungsverhältnissen in (2). Die Änderungen im  $\pi$ -System des Cyclopentadienyl-Liganden beim Ersatz einer  $\text{CH}$ - durch eine  $\text{GeCH}_3$ -Gruppe gibt Abbildung 1 wieder.

Die Destabilisierung der Orbitale  $1\pi_s$ ,  $3\pi_s$  und  $5\pi_s$  im Vergleich zu denen im  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Grundgerüst hält den Butadiencharakter des Ringliganden auch für Kationen vom Typ (4) aufrecht. Die nur kleine Koeffizientendichte am Ge in den  $\pi$ -MOs  $1\pi_s$  und  $3\pi_s$  führt zu starker Lokalisierung der positiven Ladung am elektropositiven Ringatom, welches entsprechend den Regeln der Störungstheorie lediglich im

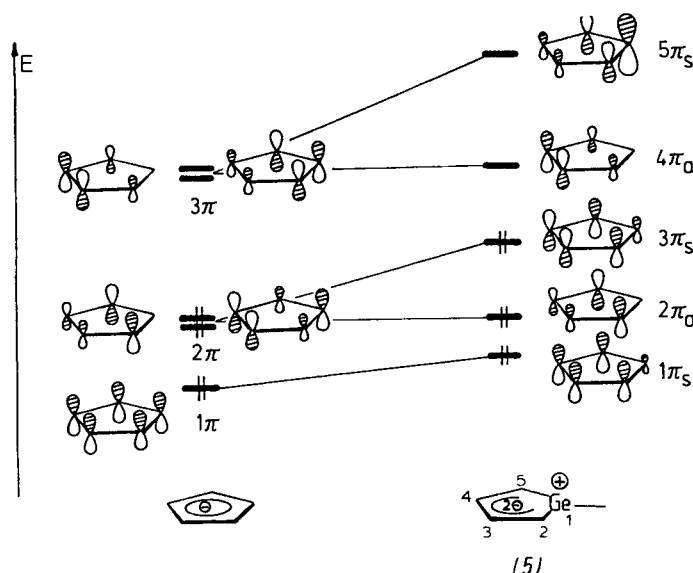


Abb. 1. Bindungsverhältnisse im Cyclopentadienid- und 1-Methylgermacyclopentadienid-Ion [Grenzformel (5)].

höchsten  $\pi$ -Orbital  $5\pi_s$  eine bedeutende Rolle in der Wellenfunktion übernimmt. Die Modellrechnungen fordern, daß die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit von der Ringmitte<sup>[7]</sup> in Richtung auf die  $\text{C}^3\text{—C}^4$ -Bindung verschoben und die  $\text{GeCH}_3$ -Gruppe um etwa  $10^\circ$  nach oben abgewinkelt ist<sup>[7]</sup>. In der Terminologie der Resonanztheorie ließe sich der butadienoide Charakter des Liganden  $\text{C}_4\text{H}_4\text{GeCH}_3^+$  und die positive Ladung am Germanium durch Beteiligung der Grenzformel (5) am Grundzustand ausdrücken.

Eingegangen am 7. Dezember 1979 [Z 481]

- [1] T. H. Whitesides, J. Shelly, J. Organomet. Chem. 92, 215 (1975).
- [2] P. Jutzi, A. Karl, J. Organomet. Chem. 128, 57 (1977).
- [3] MO-Berechnungen vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [4] M. Elian, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 1058 (1975); T. A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 99, 7546 (1977); P. Hoffmann, Z. Naturforsch. B 33, 251 (1978).
- [5] Vgl. z. B. T. A. Albright, R. Hoffmann, P. Hoffmann, Chem. Ber. 111, 1591 (1978).
- [6] R. Hoffmann, P. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976).
- [7] Unter Ringmitte ist hier die Mitte des Abstandes zwischen Ge und  $\text{C}^3\text{—C}^4$ -Bindung zu verstehen. Details der optimierten Molekülgeometrie von (4c): P. Jutzi, A. Karl, P. Hoffmann, noch unveröffentlicht.

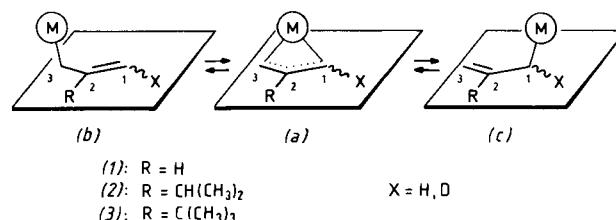
## Magnesium-, Lithium- und Kalium-Verbindungen vom Allyl-Typ: $\sigma$ - oder $\pi$ -Strukturen?[\*]

Von Manfred Schlosser und Manfred Stähle[\*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Organische Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen wurden bisher nur selten kristallin erhalten und auch dann meist erst nach Komplexbildung mit einem unnatürlichen Liganden wie Tetramethylethylenediamin<sup>[1]</sup>. Mangels Röntgenstrukturdaten blieb unter anderem die Frage offen, welche Bindungsbeziehung etwa im Allyllithium zwischen dem Me-

tall und dem Kohlenstoff-Skelett besteht. Quantenchemische Rechnungen<sup>[2a]</sup>, selbst wenn damit eine Genauigkeit von 1–3 kcal/mol zu erreichen wäre, müssen solange als wirklichkeitsfremd gelten, als sie „nackte“ statt peripher solvatisierte Metalle annehmen<sup>[2b]</sup>. Die NMR-Spektroskopie vermochte ebenfalls noch keine eindeutige Auskunft zu geben. Wenn sich die beiden Endstellungen des Allyllithiums als magnetisch äquivalent erweisen<sup>[3]</sup>, ist dies ebenso gut vereinbar mit einem spiegelsymmetrischen Grundzustand ( $\pi$ -Struktur (1a),  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\eta^3$ -Allyl-Ligand) wie mit einem raschen und reversiblen Übergang zwischen zwei identischen und asymmetrischen Metallomeren ( $\sigma$ -Strukturen (1b) und (1c),  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\eta^1$ -Allyl-Ligand). Immerhin gelingt es, die Unsicherheit einzugrenzen: Wenn beispielsweise die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des 2-Isopropylallylkaliums ((2),  $\text{X} = \text{H}$ )<sup>[4]</sup> selbst bei  $-155^\circ\text{C}$  noch keine Diastereotopie der Methylgruppen erkennen lassen, so kann die Aktivierungsschwelle für das Hin- und Herpendeln des Metalls, sofern eine solche Bewegung überhaupt stattfindet, allenfalls 4 kcal/mol betragen.



Eine Klärung erhofften wir von der Isotopen-Störtechnik, die Saunders et al.<sup>[5]</sup> zur Unterscheidung zwischen „klassischen“ und „nicht-klassischen“ Carbokationen entwickelt haben. Wegen der geringeren Nullpunktsenergie von CD- im Vergleich zu CH-Bindungen<sup>[6]</sup> sollte das schwere Wasserstoff-Isotop deutlicher als das leichte den Platz an einem olefinischen Kohlenstoff-Atom beanspruchen, wenn es zwischen diesem und einem gesättigten wählen darf. Bei Einführung von Deuterium in eine der allylischen Endstellungen sollte deshalb der Anteil des Metallomers (b) auf Kosten von (c) wachsen, wenn diese als Gleichgewichtsgemisch vorliegen (dynamischer Isotopeneffekt). Unabhängig von der Austauschgeschwindigkeit müßten dann für die beiden endständigen Kohlenstoff-Kerne getrennte Signale, und zwar rechts und links von der ursprünglichen Mittellage, auftauchen. Bei symmetrischer Struktur (a) hingegen dürfte sich das Deuterium lediglich durch eine geringfügige, isotopen-eigene Hochfeldverschiebung (statischer Isotopeneffekt) bemerkbar machen.

Wir haben die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger deuteriumfreier und monodeuterierter Allyl-Metall-Verbindungen gemessen ((1)–(3),  $\text{X} = \text{H}$  bzw. D, siehe Tabelle 1 sowie Abb. 1 und 2), die durch Metallierung von Propen,  $[3\text{-}^2\text{H}]\text{Propen}$ <sup>[7a]</sup>, 2,3-Dimethyl-1-buten, 2-([ $^2\text{H}$ ]Methyl)-3-methyl-1-buten<sup>[7a]</sup>, 2,3,3-Trimethyl-1-buten und 2-([ $^2\text{H}$ ]Methyl)-3,3-dimethyl-1-buten<sup>[7a]</sup> mit Trimethylsilylmethylkalium<sup>[7b]</sup> sowie, gegebenenfalls, durch anschließende Behandlung mit Lithiumbromid oder Magnesiumdibromid hergestellt wurden. Allyl-magnesiumbromid (1)-MgBr liegt demnach in Tetrahydrofuran und Diethylether als *monohapto*-Struktur („ $\sigma$ -Verbindung“) vor. Das Signal des deuterierten und deshalb zum 1:1:1-Triplett aufgespaltenen Kohlenstoffatoms ( $\text{C}^1$ ) und das seines übernächsten Nachbarn ( $\text{C}^3$ ) erscheinen deutlich voneinander getrennt. Aus dem Abstand von ca. 1.9 ppm [ $\delta(\text{C}^1) - \delta(\text{C}^3) + 0.4$  ppm für den statischen Isotopeneffekt] ergibt sich eine Gleichgewichtsverteilung (1b)-MgBr:(1c)-MgBr (bei  $24^\circ\text{C}$ ) zwischen 51:49 und 52:48<sup>[8]</sup>. Bei den Lithiumverbindungen (1)-Li und (3)-Li bewirkte die Deuterierung hingegen nur eine geringfügige (0.1 ppm) Signalverschiebung nach tiefem Feld. Daraus schließen wir, das Allyl-

[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Chem. techn. M. Stähle  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.467.0.75, 2.693.0.76 und 2.128.0.78).