

Gemisch wurden in kleinen Portionen 500 mg Amid V Smp. 355–358° eingetragen, anschliessend wurde 48 Std. unter Rühren und Rückfluss gekocht. Dann wurde eine Lösung von 10 ml konz. HCl in 50 ml W unter gleichzeitigem Abdestillieren des Ae zugetropft. Die klare wässrige Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gestellt und vom ausgeschiedenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schlamm durch ein Filterbett aus Hyflo-Supercel abgenutscht. Die erschöpfende Extraktion des Filtrates mit Chf lieferte 380 mg Rückstand; aus Ac-Hn 265 mg farblose, unregelmässige Plättchen, Smp. 117–120°; aus Ac-Hn umkristallisiert, Smp. 118–120°. UV.-Spektrum: 256 (1070); 267 (1650); 275 (1160) nm (e).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ (221,3) Ber. C 86,8 H 6,8 N 6,3% Gef. C 86,9 H 7,0 N 5,7%

HCl-Salz von IX: Aus Me-Ae farblose hexagonale Plättchen, zwischen 190–220° Umwandlung zu dicken Platten, Smp. 280–282°. (Braunfärbung, Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}$ Ber. C 74,6 H 6,3 Cl 13,8 N 5,4%
(257,8) Gef. , 75,2 , 6,8 , 13,0 , 5,3 O 1,5%

9,10-Methanmethylinominomethano-9,10-dihydro-anthracen (X) aus IX: Eine Lösung von 300 mg IX, Smp. 117–120°, in 0,18 ml 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 0,14 ml Amcisensäure erhielt man 2 Std. auf 100°. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser versetzt, mit Ammoniak alkalisch gestellt und mit Ae extrahiert: 260 mg Rückstand; aus An-Ae-Hn X in farblosen Stäbchen vom Smp. 150–152°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$ (235,3) Ber. C 86,8 H 7,3 N 6,0% Gef. C 86,7 H 7,2 H 6,1%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. WAWZONEK & J. V. HALLUM, J. org. Chemistry 18, 288 (1953).
- [2] J. V. HALLUM, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Publ. Nr. 4065 [Chem. Abstr. 47, 8059 h (1953)]; S. WAWZONEK & J. V. HALLUM, J. org. Chemistry 24, 364 (1959).
- [3] R. O. C. NORMAN & P. D. RALPH, J. chem. Soc. 1961, 2221; C. F. WILCOX & A. C. CRAIG, J. org. Chemistry 26, 2491 (1961).
- [4] M. N. RERICK, «The Mixed Hydrides», Metal Hydrides Inc., Beverly, Mass. 1959; E. L. ELIEL, Record chem. Progr. 22, 129 (1961).

221. Cyclopentadienyl-Metallverbindungen.

1. Zusammenhang zwischen Stabilität und Dissoziationsenergien von Metall-Kohlenstoffbindungen in $\text{M}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$ -Komplexen

von Kurt W. Egger

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggibühlstrasse 36, 8050 Zürich

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(6. IX. 69)

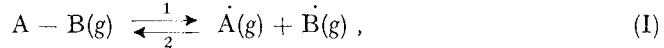
Summary. The existence and thermal stability of $(\text{CH}_3)_x\text{M}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$ compounds has been viewed in terms of the bond dissociation energies involved, which predict the two-center covalent two-electron metal- $\sigma\text{C}_5\text{H}_5$ bond to be ~ 30 kcal/mole less stable than the parent metal- CH_3 bond. The available experimental data are shown to be consistent with this prediction. Electron donating ligands can lead to stable two-center diene-type covalent metal- C_5H_5 bonds, even where the two-electron σ -bond would not be stable. With the exception of group 11 B, transition metals are not capable of forming stable metal- $\sigma\text{C}_5\text{H}_5$ complexes.

Einleitung. – Seit der ersten Herstellung von $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ durch KEALY & PAUSON [1] im Jahre 1951 haben die wissenschaftlichen Beiträge auf dem Gebiete der Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe ein Ausmass erreicht (für zusammenfassende

Übersichtsreferate s. [2]), das eine systematische Betrachtung der vorliegenden experimentellen Daten ermöglichte.

Für Infrarot [3]- und Protonenresonanz [4]-Spektren sowie für Festkörperstrukturen [5] wurden teilweise bereits Zusammenhänge zwischen Stabilität und Struktur aufgezeigt. Eine der wichtigsten Fragen ist dabei jene nach der Art der Metall-Kohlenstoffbindung in den Komplexen, wobei grundsätzlich zwischen 2-Zentren (σ -Einzelbindung) und Mehrzentrenbindungen (π oder σ - π) unterschieden werden kann. Während die grundsätzlichen Belange der beiden Bindungsarten unbestritten sind, müssen viele Einzelheiten erst noch übereinstimmend und umfassend erklärt werden können. Die MO-Theorie gibt eine qualitativ gute Beschreibung der Metall-Kohlenstoffbindungen für C_5H_5 -Liganden, ist aber noch nicht in der Lage, quantitative Zusammenhänge aufzuzeigen [6]. In unserem Institut wurden kürzlich kinetische und thermische [7] sowie kristallographische [8] Untersuchungen an $(CH_3)_3Pt(C_5H_5)$ vorgenommen. Für diese Verbindung wurde in der Literatur sowohl eine π -Bindung [9] als auch eine σ -Bindung [10] für den C_5H_5 -Liganden vorgeschlagen, was zu den im Folgenden aufgezeigten grundsätzlichen Betrachtungen der Zusammenhänge zwischen Stabilität von Metall- C_5H_5 -Verbindungen und Bindungsenergien führte. Als Standard-Dissoziationsenergie einer Bindung C-X bei $T^\circ C$ ($D_T^0(C-X)$) sei die Enthalpieänderung desjenigen chemischen Vorganges bezeichnet, bei dem ein Mol dieser bestimmten Bindung gebrochen wird, wobei sich Ausgangs- und Endprodukt im Standardzustand befinden (d.h. hypothetischer idealer Gaszustand, eine Atmosphäre Druck und $25^\circ C$).

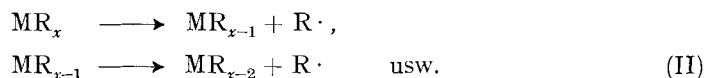
Allgemein gilt für die unimolekulare Zersetzung einer Molekel A-B in Radikalfragmente:



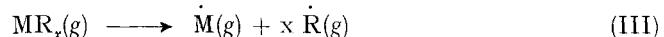
$$D_T^0(A - B) = (\Delta H_{1,2})_T = (\Delta H_f^0(\dot{A}))_T + (\Delta H_f^0(\dot{B}))_T - (\Delta H_f^0(A B))_T = E_1 - E_2, \quad (A)$$

wobei $(\Delta H_{1,2})_T$ die Reaktionswärme, ΔH_f^0 die Bildungswärmen der Moleküle oder Fragmente und E die Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte 1 und 2 darstellen.

Für polyatomare, zweizentrig gebundene metallorganische Verbindungen wie beispielsweise Metallalkyle, hat Gleichung (A) nur dann Gültigkeit, wenn ein stufenweises Aufbrechen der Bindungen nach (II) erfolgt.



Wenn mehrere Bindungen nach (III) gleichzeitig aufbrechen



kann nicht mehr von Dissoziationsenergien im vorgehend definierten Sinne (D_T^0) gesprochen werden, ebensowenig wie im Falle des Aufbrechens mehrzentriger Bindungen wie sie beispielsweise in Metall- (πC_5H_5) -Komplexen auftreten.

Es ist noch auf einen wichtigen Unterschied zwischen der für eine bestimmte Bindung definierten Dissoziationsenergie $D_T^0(R_{x-1}M-R)$ und der durchschnittlichen Dissoziationsenergie $\bar{D}_T^0(M-R)$ hinzuweisen [11].

$$\bar{D}_T^0(MR_x) = (D_1^0 + D_2^0 + D_3^0 + \dots D_x^0)/x = \Delta H_T^0/x \quad \text{und} \quad (B)$$

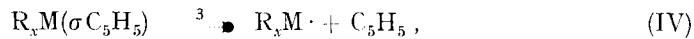
$$\Delta H_T^0 = x \Delta H_f^0(\dot{R}) + x \Delta H_f^0(\dot{M}) - \Delta H_f^0(MR_x),$$

wobei D_1^0 , D_2^0 usw. die Dissoziationsenergien für die erste, zweite usw. Bindung darstellen.

Für Metallalkyle beispielsweise liegen die durchschnittlichen Dissoziationsenergien (\bar{D}_0) durchwegs unterhalb der Dissoziationsenergien für das Brechen der ersten Bindung (D_1^0). Sie stellen deshalb bestenfalls einen unteren Grenzwert für D_1^0 dar. Kinetische Messungen führen meistens direkt zu Aktivierungsenergien (E_1) für das Brechen der ersten Bindung. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen auf dem Gebiete der Radikal-Kinetik darf dann angenommen werden, dass die Rückreaktion (2), die Rekombination zweier Radikale, 0 ± 1 kcal Aktivierungsenergie erfordert. Somit ergibt die Messung von E_1 direkt die Dissoziationsenergie der zuerst gebrochenen Bindung.

Thermochemische Messungen liefern dagegen meistens nur durchschnittliche Dissoziationsenergien (\bar{D}^0). Für zweizentrische σC_5H_5 -Metallkomplexe wird im folgenden versucht, den geforderten Zusammenhang zwischen der thermischen Stabilität und den Dissoziationsenergien der beteiligten Metall-Kohlenstoffbindungen sowohl qualitativ als auch quantitativ aufzuzeigen.

Ergebnisse und Diskussion. - Für die thermische Zersetzung von « σ »-gebundenen (C_5H_5)-Metallkomplexen kann gesetzt werden:



$$D_1^0(R_xM-\sigma C_5H_5) = D_1^0(R_xM-i\text{-propyl}) - E_R,$$

wobei E_R die im Cyclopentadienylradikal ausgebildete Stabilisierungsenergie bedeutet. Werte für solche Stabilisierungsenergien, die sich aus Delokalisierungsenergien und elektronischen Wechselwirkungen zusammensetzen [12], wurden für Allyl-[13], Butenyl-[14], Pentadienyl-[12] [15], Cyclohexadienyl-[16] [17] und Benzyl-[18] Radikale experimentell aus kinetischen Messungen erhalten. Eine saubere Bestimmung der Stabilisierungsenergie im Cyclopentadienylradikal liegt bis heute noch nicht vor. Auf Grund von verschiedenen kinetischen und thermochemischen Untersuchungen kann jedoch ein Wert von $E_R \approx 24 \pm 2$ kcal/Mol angenommen werden. Bis heute wurden verhältnismässig wenige thermochemische oder kinetische Messungen an metallorganischen Systemen vorgenommen. Dissoziationsenergien für Metall-Kohlenstoffbindungen in Metallalkylen und verwandten Verbindungen wurden von SKINNER [19] und KERR [20] zusammengefasst, wobei sich die meisten Werte auf Metall-Methylverbindungen beschränken.

Stellt man die Diskussion der Bindungsstärken in Metall- σ -cyclopentadienylen auf die Grundlage der entsprechenden Metallmethyle, so kann in erster Näherung die folgende einfache quantitative Beziehung aufgestellt werden: (in kcal/Mol)

$$D_T^0[(CH_3)_xM-(\sigma C_5H_5)] = D_T^0[(CH_3)_xM-CH_3] - 24 - 5, \quad (C)$$

wobei für die Stabilisierungsenergie des C_5H_5 -Radikals 24 kcal/Mol eingesetzt wurden. 5 kcal/Mol wurden für den Unterschied in den Dissoziationsenergien zwischen einer «primären» Methyl-Metallbindung und der «sekundären» Cyclopentan-Metallbindung abgeschätzt, basierend auf den bekannten entsprechenden Werten [21] für C-H- und C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen. Im Falle von Quecksilberalkylen scheinen 5 kcal/Mol sogar einen unteren Grenzwert darzustellen [19].

In der *Tabelle* sind die auf Grund der Beziehung (C) ermittelten Dissoziationsenergien für zweizentrische Metall- σC_5H_5 -Bindungen zusammengestellt. Ebenfalls aufgeführt sind die Dissoziationsenergien für die entsprechenden Metallalkyle, soweit sie bekannt sind.

Der Austausch eines oder mehrerer Alkylliganden mit Elektronendonatoren oder -akzeptoren wie beispielsweise R_3P , CO oder Olefine verändert natürlich die Elektronendichte zwischen dem Metall und dem Kohlenstoffatom des Alkylrests und damit auch die Stärke der M–C-Bindung. Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte beziehen sich auf Komplexe, die ausschliesslich Alkyl- und Cyclopentadienyliganden enthalten, wobei Verbindungen mit vornehmlich ionischem Bindungscharakter nicht mit einbezogen wurden.

Mit wenigen Ausnahmen scheinen sowohl die durchschnittlichen (D^0), als auch die Dissoziationsenergien für das Brechen der ersten Bindung (\bar{D}_1^0) mit zunehmendem Atomgewicht innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems abzunehmen [28] [19].

M-C-Dissoziationsenergien von Metallalkylen und σC_5H_5 -Metallkomplexen

Bindung	\bar{D}^0 ^{a)} (kcal/Mol)	D_1^0 ^{a)} (kcal/Mol)	$D(\sigma C_5H_5)$ (kcal/Mol)	Lit.
$(CH_3)Zn-CH_3$	43	47	21	[20]
$(CH_3)Cd-CH_3$	34	46	20	[20]
$(CH_3)Hg-CH_3$	28,3	57,5	31	[22]
$(CH_3)_2B-CH_3$	86,8		(> 45)	[19]
$(CH_3)_2Al-CH_3$	66	(> 66)	(> 40)	[19] [23]
$(CH_3)_2Ga-CH_3$	60	60	34	[20]
$(CH_3)_2In-CH_3$		47	21	[20] [19]
$(CH_3)_2Tl-CH_3$		27	1	[20]
$(CH_3)_3C-CH_3$	86,5	80	54	[21]
$(CH_3)_3Si-CH_3$	76	76	50	[24]
$(C_2H_5)_3Ge-C_2H_5$	56,7		(> 30)	[19]
$(CH_3)Cl_2Sn-CH_3$	52,1	56	(30)	[20] [19] [25] [26]
$(C_2H_5)_3Pb-C_2H_5$	30,8	37	14	[19] [27]
$(CH_3)_2N-CH_3$	73	69	43	[20]
$(CH_3)_2P-CH_3$	68		(~42)	
$(CH_3)_2As-CH_3$	54,8		29	[20]
$(CH_3)_2Sb-CH_3$	51,5	57	31	[19]
$(CH_3)_2Bi-CH_3$	34,1	44	18	[19]
$(CH_3)_2O-CH_3$	85,4	80	54	[21]

^{a)} \bar{D}^0 bedeutet mittlere oder durchschnittliche Dissoziationsenergie, D_1^0 diejenige Energie, die für das Aufbrechen der ersten Metall-Alkylbindung erforderlich ist.

^{b)} Die Bildungswärmen zur Berechnung der Reaktionswärmen wurden entweder aus [20] oder aus den «JANAF» Thermochemical Tables, PB 168 370 National Bureau of Standards, Washington D.C. USA (Aug. 1965) entnommen.

Reine Alkylverbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen IB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIIB und VIII sind bei Zimmertemperatur thermisch nicht oder beschränkt stabil [29]. Auf Grund der Beziehung (C) ist somit die Bildung zweizentrig gebundener (σC_5H_5)-Komplexe von Übergangsmetallen wie beispielsweise

$(CH_3)_3Pt(\sigma C_5H_5)$ [9] [10] nicht denkbar. Es muss sich deshalb bei dieser Platinverbindung um einen mehrzentrig gebundenen π - C_5H_5 -Liganden handeln. Eine andere Möglichkeit, stabile Übergangsmetall-Kohlenstoffbindungen zu erhalten, liegt, wie bereits erwähnt, im Einbau entsprechender Fremdliganden. So wird für $(C_5H_5)CuP(C_2H_5)_3$ beispielsweise eine σ -Dienylbindung angenommen [3], ebenso wie für $(\pi C_5H_5)(CO)_2Fe(\sigma C_5H_5)$ [30].

Die in der Tabelle aufgeführten Werte für D_1^0 stellen gleichzeitig auch Werte für die Aktivierungsenergien (E_1) dar, da wie erwähnt E_2 in Gleichung (A) mit 0 ± 2 kcal/Mol eingesetzt werden kann. Unter der Annahme eines vernünftigen Frequenzfaktors für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion 3 in Gleichung IV¹) ergeben sich für Metallcyclopentadienyl-Verbindungen folgende Halbwertszeiten (λ) bei 25°C:

$D_1^0 \approx E_1 \approx 10$ kcal/Mol,	$\lambda \approx 10^{-6}$ Sekunden,
$D_1^0 \approx E_1 \approx 20$ kcal/Mol,	$\lambda \approx 27$ Sekunden,
$D_1^0 \approx E_1 \approx 25$ kcal/Mol,	$\lambda \approx 35$ Stunden,
$D_1^0 \approx E_1 \approx 30$ kcal/Mol,	$\lambda \approx 1,6 \times 10^8$ Stunden.

Wie der Tabelle entnommen werden kann, können nur folgende Elemente in ihren normalen Oxydationsstufen bei Raumtemperatur thermisch stabile kovalent zweizentrig gebundene σC_5H_5 -Komplexe bilden: B, Al, Ga, C, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, O, S und Hg. Metall- σC_5H_5 -Bindungen von Zink, Cadmium, Indium, Blei und Wismuth sollten bei Raumtemperatur bestenfalls sehr beschränkt beständig sein.

Die auf der aufgezeigten Grundlage von Dissoziationsenergien vorausgesagten thermischen Beständigkeiten der σC_5H_5 -Komplexe stimmen weitgehend überein mit den bis heute erhältlichen experimentellen Befunden und mit den auf Grund von Infrarotspektren [3] zugeordneten Strukturen (σ , π oder σ - π).

Zn^{II} und Cd^{II} bilden stabile (πC_5H_5)-Komplexe. Eine Verbindung $Zn(\sigma C_5H_5)_4$ kann hergestellt werden [3] [2d], ist jedoch offensichtlich nicht beständig.

Die relativ erhöhte Beständigkeit von $Zn(\sigma C_5H_5)_4$ gegenüber der erwartungsgemäß unbekannten, instabilen Verbindung $(CH_3)_3Zn(\sigma C_5H_5)$ lässt sich durch den stabilisierenden Einfluss der zusätzlichen Cyclopentadienylgruppen erklären. Zweizentrig σ -gebundene Cadmiumcyclopentadienyle sind nicht bekannt, dagegen hat die Verbindung $Hg(C_5H_5)_2$ beträchtliches Interesse erweckt. Infrarotspektren u. a. m. sprechen für eine σ -gebundene Struktur [3], obwohl dies kürzlich in Frage gestellt wurde [31]. Eine σ -Bindung in $Hg(C_5H_5)_2$ ist durchaus im Einklang mit der auf Grund von $Hg(CH_3)_2$ abgeschätzten Dissoziationsenergie von $\gtrsim 31$ kcal/Mol. Es ist darauf hinzuweisen, dass dies einem oberen Grenzwert entspricht, da der Unterschied zwischen $D_T^0[(CH_3)Hg-CH_3]$ und $D_T^0[(CH_3)Hg-iC_3H_7]$ vermutlich den in Gleichung (C) eingesetzten Betrag von 5 kcal/Mol übersteigt. $B(C_5H_5)_3$ zersetzt sich thermisch bei erhöhter Temperatur [32], doch sind keine weiteren experimentellen Daten erhältlich, die die σ -Struktur erhärten würden.

$Al(\sigma C_5H_5)_3$ ist erwartungsgemäß thermisch beständig und weist auch die für 1,3-Diene spezifischen Absorptionen im Infraroten Spektralgebiet auf [3]. Über $Ga(C_5H_5)_3$ und $In(C_5H_5)_3$ liegen sehr spärliche Angaben vor [33] [2b] [3]. Auf Grund der IR-Spektren wurde dem Tricyclopentadienylgallium eine mehrzentrigre, der Indiumver-

¹⁾ Als Frequenzfaktor für die unimolekulare Zersetzung kann auf Grund der Theorie des Übergangszustandes 10^{13} (s^{-1}) angenommen werden.

bindung eine zweizentrische Bindungsstruktur zugeordnet [3]. Die Tatsache, dass sich $\text{In}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)_3$ überhaupt herstellen lässt, kann wiederum dem stabilisierenden Einfluss der Cyclopentadienylreste zugeschrieben werden, da eine Verbindung der Art $(\text{CH}_3)_2\text{In}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$ aufgrund der Bindungsenergien bei Zimmertemperatur nicht beständig sein sollte.

Es besteht kein Zweifel über die zweizentrische σ -Cyclopentadienylbindung in $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$. Für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ darf dieselbe Struktur angenommen werden, da die Verbindung normale DIELS-ALDER-Additionsreaktionen eingeht und sich unzersetzt reduzieren lässt [34].

$\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ist erwartungsgemäß relativ beständig und zeigt auch die IR.-aktiven Grundschwingungen, charakteristisch für 1,3-dienartige Cyclopentadienylliganden. Die entsprechende Bleiverbindung kann wegen der allzu schwachen $\text{Pb}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$ -Bindung nicht hergestellt werden.

Über eine Verbindung der Art $\text{R}_3\text{P}(\sigma\text{C}_5\text{H}_5)$ wurde bis heute nicht berichtet, doch wäre zu erwarten, dass sie thermisch stabil sein sollte. $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ wurde dargestellt [35], doch sind keine Einzelheiten über Struktur und Beständigkeit angegeben.

Kürzlich wurde über Cyclopentadienyldimethylthallium berichtet und aufgezeigt, dass C_5H_5 kovalent gebunden ist [36]. Auf Grund der berechneten Dissoziationsenergie von nur ~ 1 kcal/Mol ist eine Zweizentren- σ -Cyclopentadienylbindung für $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$ auszuschliessen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Dissoziationsenergie zweizentrig gebundener Metall- $\sigma\text{C}_5\text{H}_5$ -Bindungen etwa 30 kcal/Mol niedriger sind als diejenigen der entsprechenden Metall-Methyl-Verbindungen. Daraus folgt, dass bei Zimmertemperatur thermisch beständige Metallcyclopentadienyle nur für jene Zentralatome zu erwarten sind, deren normale Methylbindung mindestens etwa 50 kcal/Mol beträgt. Zweizentrig, 1,3-dienartig gebundene C_5H_5 -Liganden können trotz vorausgesagter instabiler 2-Elektronen- σ -Bindung nur dann beständig sein, wenn von Fremdliganden Elektronen zur Verstärkung der Bindung abgegeben werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. J. KEALY & P. L. PAUSON, *Nature* **168**, 1039 (1951).
- [2] a) G. WILKINSON & F. A. COTTON, *Progr. inorg. Chemistry* **1**, 1 (1959); b) P. L. PAUSON, «Organomet. Chemistry», S. 347, Herausgeber H. H. Zeiss, Reinhold Publ. Corp., New York 1960; c) E. O. FISCHER & H. P. FRITZ, *Advances inorg. Chemistry and Radiochemistry* **1**, 56 (1959); d) J. BIRMINGHAM, *Advances Organomet. Chemistry* **2**, 364 (1964); e) W. E. LAUTSCH, A. TRÖBER, H. KÖRNER, K. WAGNER, R. KADEN & S. BLASE, *Z. Chem.* **4**, 441 (1964); **3**, 415 (1963).
- [3] H. P. FRITZ, *Advances in Organomet. Chemistry* **1**, 240 (1964).
- [4] a) M. L. MADDOX, S. L. STAFFORD & H. D. KAESZ, *Advances Organomet. Chemistry* **3**, 114 (1965); b) W. STROHMEIER & R. M. LEMMON, *Z. Naturf.* **14a**, 109 (1959).
- [5] P. J. WHEATLEY, *Perspectives struct. Chemistry* **1**, 1 (1967).
- [6] J. W. RICHARDSON, S. 1 in *op. cit.* [2b].
- [7] K. W. EGGER, *J. Organomet. Chemistry*, in Vorbereitung.
- [8] G. W. ADAMSON & J. J. BARTH, private Mitteilung, 1969.
- [9] S. D. ROBINSON & B. L. SHAW, *Z. Naturf.* **18b**, 507 (1963); *J. chem. Soc.* **1965**, 1529.
- [10] H. P. FRITZ & K. W. SCHWARZHANS, *J. Organomet. Chemistry* **5**, 181 (1966).
- [11] S. W. BENSON, *J. chem. Educat.* **42**, 502 (1965).
- [12] K. W. EGGER & S. W. BENSON, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 241 (1966).
- [13] D. M. GOLDEN, A. S. RODGERS & S. W. BENSON, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3196 (1966).

- [14] K. W. EGGER, D. M. GOLDEN & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5420 (1964).
- [15] H. M. FREY & A. KRANTZ, J. chem. Soc. [A] 1969, 1159.
- [16] R. SHAW, F. R. CRUICKSHANK & S. W. BENSON, J. physic. Chemistry **71**, 4538 (1967).
- [17] D. G. L. JAMES & R. D. SUART, Trans. Faraday Soc. **64**, 2752 (1968).
- [18] R. WALSH, D. M. GOLDEN & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. **88**, 650 (1966).
- [19] H. A. SKINNER, Advances Organomet. Chemistry **2**, 49 (1964).
- [20] J. A. KERR, Chem. Reviews **66**, 465 (1966).
- [21] S. W. BENSON, «Thermochemical Kinetics», S. 215, John Wiley and Sons, Inc. New York 1968.
- [22] R. J. KOMINAR & S. J. PRICE, Canad. J. Chemistry **47**, 991 (1969).
- [23] W. R. KROLL & W. NAEGELE, Chem. Commun. 246 (1969).
- [24] S. J. BAND, I. M. T. DAVIDSON, C. A. LAMBERT & I. L. STEPHENSON, Chem. Commun. **723** (1967).
- [25] H. P. FRITZ & C. G. KREITER, J. Organomet. Chemistry **4**, 313 (1965).
- [26] E. O. FISCHER & H. GRUBERT, Z. Naturf. **11b**, 423 (1956).
- [27] G. L. PRATT & J. H. PURNELL, Trans. Faraday Soc. **60**, 519 (1964).
- [28] L. H. LONG, Pure & Appl. Chemistry **2**, 65 (1961).
- [29] G. E. COATES & F. GLOCKLING, S. 427 in *op. cit.* [2b].
- [30] B. FUCHS, M. ISHAQ & M. ROSENBLUM, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5293 (1968).
- [31] A. N. NESMEYANOV, I. A. FEDOROV, R. B. MATERIKOVA, E. I. FEDIN & N. S. KOCHETKOVA, Chem. Commun. **1969**, 105.
- [32] R. RIEMENSCHNEIDER & K. HEYMONS, Monatshefte **92**, 1083 (1961).
- [33] E. O. FISCHER & H. P. HOFMANN, Angew. Chem. **69**, 639 (1957).
- [34] M. LESBRE, P. MAZEROLLES & G. MANUEL, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **255**, 544 (1962).
- [35] E. O. FISCHER & S. SCHREINER, Angew. Chem. **69**, 205 (1957).
- [36] A. G. LEE & G. M. SHELDRICK, Chem. Commun., 441 (1969).

222. Struktur und Mechanismus bei Fragmentierungsreaktionen

1. Teil. Die stereoisomeren 10-Chlor-decahydro-isochinoline

Fragmentierungsreaktionen, 23. Mitteilung

von **M. Geisel, C.A. Grob und R.A. Wohl**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(12. IX 69)

Summary. *cis*-10-Chloro-N-methyl-decahydro-isoquinoline (**5**) and its *trans*-isomer **6** undergo heterolytic fragmentation in 80% ethanol by different mechanisms. As predictable on stereochemical grounds the *cis*-isomer **5** reacts by the accelerated synchronous mechanism, the *trans*-isomer **6**, however, by the two-step carbonium ion mechanism. Synchronous fragmentation therefore dominates over the two-step process even when the latter would lead to a relatively stable tertiary carbonium ion. In both cases the more highly substituted and thermochemically more stable olefinic fragment **8** is formed.

Untersuchungen stereoisomerer γ -Aminohalogenide und γ -Aminosulfonate (Schema 1, X = Halogen bzw. RSO_3) haben die theoretisch zu erwartenden sterischen Bedingungen der heterolytischen Fragmentierung [1] bestätigt [2]. So dominiert der einstufige, synchrone Mechanismus (Schema 1, k_f) immer dann, wenn die $C\alpha$ -X-Bindung und das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom *anti*-ständig und parallel zur $C\beta$ -C γ -Bindung orientiert sind. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so tritt die Fragmentierung entweder nicht ein, oder sie erfolgt nach dem zweistufigen Mechanismus k_i , d. h. über ein γ -Aminocarbonium-Ion. Der synchrone Mechanismus hat eine Erhöhung der