

durch van-der-Waals-Kräfte festgehalten wird. Kristalle von (2b) werden bei Temperaturen oberhalb 273 K unter Verlust der Solvenskomponente amorph; die Messung wurde deshalb bei 206 K durchgeführt.

Grundbauelemente von (2b) sind zwei pseudooktaedrisch koordinierte Wolframatome, die durch drei verschiedene brückenbildende Liganden verknüpft sind; dem Diamagnetismus des Komplexes entsprechend liegt auch eine Metall-Metall-Bindung vor (d_{W-W} 293.7(1) pm; vgl. $[C_5H_5(CO)_3W]_2$: 322.2(1) pm^[5]). Die unterschiedliche Substitution mit terminalen Liganden (drei CO-Gruppen bzw. zwei CO-Gruppen und ein Br-Atom) induziert eine unsymmetrische Bindung der Brückenliganden zwischen den Wolframatomen, die an den W—C_{Acetylen}-Abständen besonders deutlich zu erkennen ist (Abb. 1). Wie bei anderen alkin-verbrückten Komplexen^[6] ist die Dreifachbindung durch die Koordination an zwei Metallzentren charakteristisch aufgeweitet und der Acetylen-Ligand abgewinkelt (Me—C—C 133(2)°).

Die im folgenden für die Verbindung (2b) in Lösung angegebenen spektroskopischen Daten sind mit dem röntgenographischen Befund in Einklang: Das IR-Spektrum (CH₂Cl₂) zeigt im ν_{CO} -Bereich fünf Banden bei 2023 st, 1978 sst, 1945 st, 1930 st und 1881 cm^{-1} . — Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, –20°C, rel. TMS int.) findet man Signale bei δ = 7.40 (M, 20), 3.13 (S, 3), 2.60 (S, 3) und 2.13 (S, 2). Verglichen mit anderen μ -Methylenbis(diphenylarsan)-Komplexen^[7], erscheinen die Methylenprotonen hier bei überraschend hohem Feld; ihre unterschiedliche magnetische Umgebung äußert sich in einer Signalverbreiterung. Nichtäquivalent sind auch die CH₃-Gruppen des Dimethylacetylen-Liganden, deren Resonanzen bei verschiedenen Feldstärken auftreten. — Im ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, –20°C, rel. CD₂Cl₂ = 54.2 ppm) weisen sowohl die beiden acetylenischen Kohlenstoffatome (99.68 und 100.44) als auch die der Methylgruppen (19.74 und 22.55) unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Ein Signal bei δ = 205.52 ist den Carbonylgruppen zuzuordnen und die im Bereich von 128.71 bis 135.18 den Phenylgruppen. Das Signal des Methylenkohlenstoffatoms findet man bei δ = 3.15.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N₂-Schutz mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln auszuführen.

1.39 g (3 mmol) (1b)^[2] werden bei –20°C zusammen mit 0.76 g (1.5 mmol) [(C₆H₅)₂As]₂CH₂ in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst. Man erwärmt langsam zum Sieden, wobei sich die hellgelbe Lösung unter Gasentwicklung braun färbt. Nach ca. 20 min ist die Reaktion beendet. Man kühlt auf –30°C und reinigt das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Pentan (2 : 1). Wenn die braunrote Zone des Komplexes (2b) im letzten Drittel der Säule angekommen ist, wird die oberste Kieselgelschicht mit den darin festgehaltenen Zersetzungsprodukten entfernt. Dann eluiert man mit CH₂Cl₂/Ether (1 : 1) und entfernt das Lösungsmittel. Lösen des Rückstandes in Aceton bei –20°C und langsames Abkühlen auf –78°C liefert analysenreines (2b) in braunroten Kristallen; Ausbeute 0.9 g (43 %).

Die analoge Umsetzung von 1.26 g (3 mmol) (1a)^[2] mit 0.76 g [(C₆H₅)₂As]₂CH₂ in 40 ml CH₂Cl₂ ergibt 0.74 g (41 %) (2a).

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 719]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 50726-30-2 / (1b): 50726-31-3 / (2a): 62708-05-8 / (2b): 62708-04-7 / ¹³C: 14762-74-4.

[1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 32. Mitteilung. – 31. Mitteilung: E. O. Fischer, T. L. Lindner, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 564 (1973).

[3] E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977).

[4] Kristalldaten: triklin, Raumgruppe PT; Z = 2; a = 1215.1, b = 1552.2, c = 1345.5 pm, α = 93.15°, β = 122.34°, γ = 100.17°, V = 2076.1 · 10⁶ pm³; d_{ber} = 1.99 g/cm³; 3001 unabhängige Reflexe: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, R₁ = 0.049.

[5] R. P. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 13, 1086 (1974).

[6] F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. R. Stults, J. Am. Chem. Soc. 98, 1174 (1976); A. N. Nesmeyanov, A. J. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, Chem. Commun. 1968, 1365.

[7] R. Colton, C. J. Commons, Aust. J. Chem. 26, 1493 (1973); R. Colton, J. E. Garrard, ibid. 26, 529 (1973).

Temperaturabhängigkeit der Selektivität von Halogenüberträgern XCCl₃^[**]

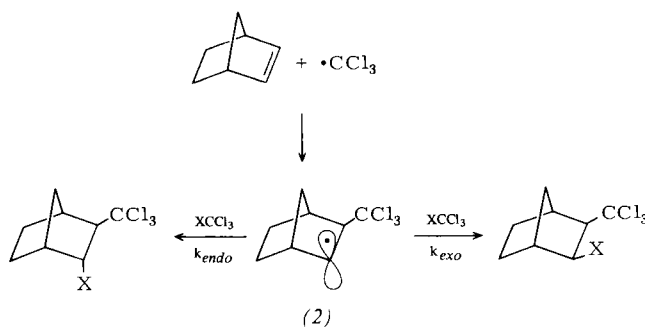
Von Bernd Giese und Klaus Jay^[*]

Die Reaktionen von Alkyl-Radikalen (1) mit den Halogenüberträgern BrCCl₃ und CCl₄ führen zu Alkylbromiden bzw. Alkylchloriden^[1]. Weil die Bromabstraktion aus BrCCl₃ geringere Aktivierungsenthalpien erfordert als die Chlorabstraktion aus CCl₄, sind die Radikalselektivitäten im BrCCl₃/CCl₄-Konkurrenzsyst. (lg k_{Br} – lg k_{Cl}) temperaturabhängig^[2a].

$$RBr \leftarrow \frac{BrCCl_3}{k_{Br}} R \cdot \xrightarrow{(1)} \frac{CCl_4}{k_{Cl}} RCl$$

$$\lg \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{\Delta H_{Cl}^\ddagger - \Delta H_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R}$$

Die Variation der Radikale (1) geht mit so großen Änderungen im Unterschied der Aktivierungsentropien ($\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger$) einher, daß die Radikalselektivitäten in einem Temperaturbereich von 60 ± 20°C – der isoselektiven Temperatur T_{is} – gleich groß werden^[2]. Unterhalb und oberhalb T_{is} ist die Selektivitätsreihenfolge der Radikale genau umgekehrt. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß auch die Selektivitäten der Halogenüberträger XCCl₃ (X = Br, Cl) in radikalischen Konkurrenzsyst. bei etwa 60 ± 20°C gleich groß sind. Geprüft werden kann diese Vorhersage anhand der radikalischen Addition von XCCl₃ an 2-Norbornen, bei der im Primärangriff das *exo*-Trichlormethylnorbornyl-Radikal (2) entsteht^[3].



Das Radikal (2) wird sowohl von der *exo*- als auch von der *endo*-Seite her angegriffen. Wegen der Abschirmung durch die *exo*-Trichlormethyl-Gruppe überwiegt die *endo*-Halogenübertragung aus XCCl₃ (X = Br, Cl). Die Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität (lg k_{endo} – lg k_{exo}) für die Bromab-

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. K. Jay
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

straktion aus BrCCl_3 ^[4] und die Chlorabstraktion aus CCl_4 wurde zwischen 0 und 127°C gemessen. Die Selektivitätsgeraden in Abbildung 1 zeigen, daß unterhalb von 90°C die Chlorübertragung aus dem weniger reaktiven CCl_4 ^[1, 2a] selektiver verläuft als die Bromübertragung aus dem reaktiveren BrCCl_3 . Bei 90°C werden die Selektivitäten der Halogenüberträger XCCl_3 gleich groß – isoselektive Temperatur T_{is} –, um sich oberhalb von 90°C in ihrer Reihenfolge umzukehren. Hier ist das stärker reaktive BrCCl_3 selektiver als das schwächer reaktive CCl_4 . Das Selektivitätsprinzip^[5] ist somit nur unterhalb 90°C gültig. Die isoselektive Temperatur weicht nur wenig von dem Erwartungswert $60 \pm 20^\circ\text{C}$ ab.

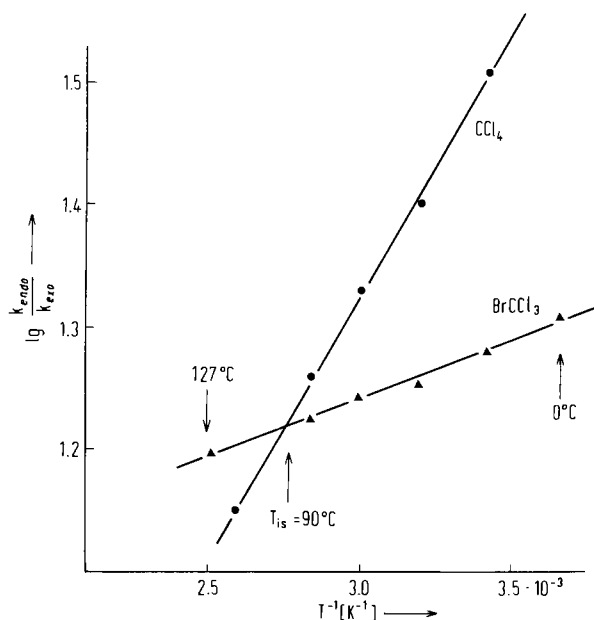


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit (0 bis 127°C) der Stereoselektivität ($\lg k_{\text{endo}} - \lg k_{\text{exo}}$) für die Halogenübertragung von XCCl_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) auf das Norbornyl-Radikal (2).

Aus den Selektivitätsgeraden der Abbildung 1 – Korrelationskoeffizient $r = 0,993$ ($\text{X} = \text{Br}$); $r = 0,999$ ($\text{X} = \text{Cl}$) – lassen sich die Aktivierungsparameter berechnen. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die Aktivierungsenthalpie der Chlorübertragung aus der um 18 kcal/mol festeren $\text{Cl}-\text{CCl}_3$ -Bindung^[6] stärker von der sterischen Abschirmung des Radikals beeinflusst wird als die Aktivierungsenthalpie der Bromübertragung aus $\text{Br}-\text{CCl}_3$. Hingegen bleibt die Aktivierungsentropie der Chlorabstraktion konstant, während die Aktivierungsentropie der Bromübertragung auf die *exo*-Position des Radikals (2) deutlich ungünstiger ist.

Tabelle 1. Unterschiede der Aktivierungsenthalpien [kcal mol⁻¹] (mittlerer Fehler $\pm 7\%$) und der Aktivierungsentropien [cal K⁻¹ mol⁻¹] (mittlerer Fehler $\pm 0,5$ cal K⁻¹ mol⁻¹) der Halogenübertragung aus XCCl_3 auf das Norbornyl-Radikal (2).

XCCl_3	$\Delta H_{\text{exo}}^\ddagger - \Delta H_{\text{endo}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{exo}}^\ddagger - \Delta S_{\text{endo}}^\ddagger$
$\text{X} = \text{Br}$	0,5	-4,1
$\text{X} = \text{Cl}$	2,0	-0,1

Weil Perhalogenmethane als Halogenierungsreagentien bei radikalischen Substitutionsreaktionen benutzt werden^[1], ist das Auftreten der isoselektiven Temperatur bei 90°C auch präparativ von Bedeutung.

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 720]

CAS-Registry-Nummern:

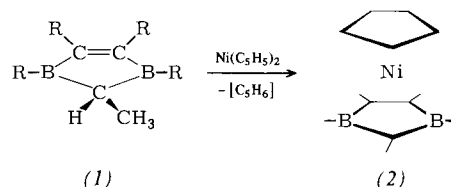
(2): 62698-32-2 / BrCCl_3 : 75-62-7 / CCl_4 : 56-23-5 / 2-Norbornen: 798-66-8 / Norbornen-Addukte: *exo*-Br: 62742-49-8 / *endo*-Br: 21087-26-3 / *exo*-Cl: 19640-08-5 / *endo*-Cl: 21087-25-2.

- [1] W. C. Danen in E. S. Huyser: Methods in Free-Radical Chemistry, Vol. 5. Marcel Dekker, New York 1974.
- [2] a) B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976); b) ibid. 88, 161 (1976) bzw. 15, 174 (1976).
- [3] D. I. Davies in: Essays on Free-Radical Chemistry. Special Publication No. 24 of the Chemical Society, London 1970, S. 201.
- [4] Auch bei der Umsetzung mit BrCCl_3 , die zu mindestens 99,5 % unter Bromabstraktion abläuft, entsteht das bisher nicht beobachtete *exo-cis*-Additionsprodukt, das durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.
- [5] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [6] K. W. Egger, A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973).

η -Cyclopentadienyl(η -diborolenyl)nickel – ein diamagnetisches Nickelocen-Analogon^[1]

Von Walter Siebert und Manfred Bochmann^[*]

1,2,5-Thiadiborolene reagieren als Zweielektronenacceptoren mit Metallcarbonylen zu Doppeldecker^[2]- und Tripeldecker^[3]-Verbindungen. Die strukturell verwandten 1,3-Diborolene^[4] (1) sollten nach H-Eliminierung als Dreielektronenacceptoren mit geeigneten Koordinationspartnern ebenfalls Ein- und Zweikernkomplexe bilden. Wir berichten hier über die thermische Umsetzung von (1) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) mit Nickelocen, bei der diamagnetisches (2) entsteht.



Die spektroskopischen und analytischen Daten der in Lösung luftempfindlichen Verbindung (2) sind in Einklang mit einer Sandwichstruktur. Neben dem Molekül-Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$ [$\text{L} = \{ (1) - \text{H} \}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$] ($I_{\text{rel}} = 100\%$ bezogen auf $^{11}\text{B}_2^{58}\text{Ni}$) treten im Massenspektrum (70 eV) unter anderem die Fragmente $\{ \text{C}_5\text{H}_5\text{NiL} - \text{C}_2\text{H}_5 \}^+$ (14), $\{ \text{C}_5\text{H}_5\text{NiL} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_4 \}^+$ (14), $\{ \text{LNi} - \text{H} \}^+$ (25), $\{ \text{NiL} - \text{C}_2\text{H}_5 \}^+$ (16) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$ (13) auf. – Im ^1H -NMR-Spektrum [$\delta = 3,97$ (s, 5), 1,3 (m, 4), 0,70 (s, 3), 0,66 (t, 6), 0,37 (t, 6); in C_6D_6 rel. TMS ext.] ist nur eines der beiden ABX_3 -Multipletts für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen zu erkennen, da die CH_2 -Signale der BC_2H_5 -Gruppe von den beiden Tripletts und dem Singulett überlagert werden. – Das ^{11}B -NMR-Signal erfährt beim Übergang von freiem (1) [$\delta = 68,6$; in Hexan rel. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext.] zum Komplex (2) eine starke Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 33,3$), was nur mit einer *pentahapto*-Anordnung des C_3B_2 -Ringes erklärbar ist.

Die Elektronenbilanz in (2) kann durch den Aufbau des Sandwichs aus zwei aromatischen Ringen (C_5^- , $\text{C}_3\text{B}_2^{3-}$) und dem Ni-d^6 -Kation beschrieben werden. Aus der Betrachtung von (2) als Nickelacarboran mit dem *nido*- $\text{C}_3\text{B}_2\text{Ni}$ -Gerüst folgt, daß die bindenden Molekülorbitale von $2n + 4 = 16$ Gerüstelektronen^[5] zu besetzen sind [3×3 (C), 2×2 (B), 3 (Ni)]. Das zu den Metallocenen [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$], [$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$][⊖] und [$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$]^{2⊖[6]} isoelektronische (2) leitet sich vom paramagnetischen 20-Elektronen-Sandwich Nickelocen durch den Austausch zweier CH- gegen BR-Gruppen sowie vom diamagnetischen η -Cyclopropenylkomplex [$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{Ph}_3)$]^[7] durch Einschlebung zweier BR-Gruppen unter Ringerweite-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, cand. chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1