

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 Wolframatom, 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<sup>[5]</sup>). 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<sup>[6]</sup> ist die Dreifachbindung durch die Koordination an zwei Metallzentren charakteristisch aufgeweitet und der Acetylen-Ligand abgewinkelt ( $Me-C-C$  133(2) $^\circ$ ).

Die im folgenden für die Verbindung (2b) in Lösung angegebenen spektroskopischen Daten sind mit dem röntgenographischen Befund in Einklang: Das IR-Spektrum ( $CH_2Cl_2$ ) zeigt im  $\nu_{CO}$ -Bereich fünf Banden bei 2023 st, 1978 sst, 1945 st, 1930 st und 1881  $m\text{ cm}^{-1}$ . – Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ , –20°C, rel. TMS int.) findet man Signale bei  $\delta$  = 7.40 (M, 20), 3.13 (S, 3), 2.60 (S, 3) und 2.13 (S, 2). Verglichen mit anderen  $\mu$ -Methylenbis(diphenylarsan)-Komplexen<sup>[7]</sup>, erscheinen die Methylenprotonen hier bei überraschend hohem Feld; ihre unterschiedliche magnetische Umgebung äußert sich in einer Signalverbreiterung. Nichtäquivalent sind auch die  $CH_3$ -Gruppen des Dimethylacetylen-Liganden, deren Resonanzen bei verschiedenen Feldstärken auftreten. – Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ , –20°C, rel.  $CD_2Cl_2$  = 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  $\delta$  = 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  $\delta$  = 3.15.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter  $N_2$ -Schutz mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln auszuführen.

1.39 g (3 mmol) (1b)<sup>[2]</sup> werden bei –20°C zusammen mit 0.76 g (1.5 mmol)  $[(C_6H_5)_2As]_2CH_2$  in 40 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Man erwärmt langsam zum Sieden, wobei sich die hellgelbe Lösung unter Gasentwicklung braun färbt. Nach ca. 20 min ist die Reaktion beendet. Man kühl auf –30°C und reinigt das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $CH_2Cl_2$ /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  $CH_2Cl_2$ /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)<sup>[2]</sup> mit 0.76 g  $[(C_6H_5)_2As]_2CH_2$  in 40 ml  $CH_2Cl_2$  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 /  $^{13}C$ : 14762-74-4.

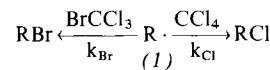
[1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 32. Mitteilung. – 31. Mitteilung: E. O. Fischer, T. L. Lindner, Z. Naturforsch., im Druck.

- [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  $\bar{P} \bar{1}$ ;  $Z=2$ ;  $a=1215.1$ ,  $b=1552.2$ ,  $c=1345.5$  pm,  $\alpha=93.15$ ,  $\beta=122.34$ ,  $\gamma=100.17^\circ$ ,  $V=2076.1 \cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $d_{ber}=1.99$  g/cm $^3$ ; 3001 unabhängige Reflexe: Syntex-P2 $_1$ -Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell,  $R_f=0.049$ .
- [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 $XCCl_3$ <sup>[\*\*]</sup>

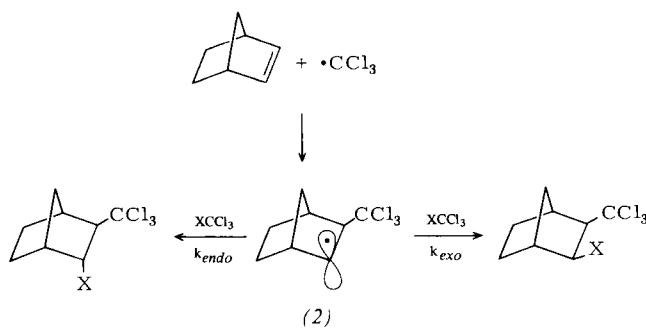
Von Bernd Giese und Klaus Jay<sup>[\*]</sup>

Die Reaktionen von Alkyl-Radikalen (1) mit den Halogenüberträgern  $BrCCl_3$  und  $CCl_4$  führen zu Alkylbromiden bzw. Alkylchloriden<sup>[11]</sup>. Weil die Bromabstraktion aus  $BrCCl_3$  geringere Aktivierungsenthalpien erfordert als die Chlorabstraktion aus  $CCl_4$ , sind die Radikalselektivitäten im  $BrCCl_3/CCl_4$ -Konkurrenzsystem ( $lg k_{Br} - lg k_{Cl}$ ) temperaturabhängig<sup>[2a]</sup>.



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

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  $60 \pm 20^\circ C$  – der isoselektiven Temperatur  $T_{is}$  – gleich groß werden<sup>[21]</sup>. Unterhalb und oberhalb  $T_{is}$  ist die Selektivitätsreihenfolge der Radikale genau umgekehrt. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß auch die Selektivitäten der Halogenüberträger  $XCCl_3$  ( $X=Br, Cl$ ) in radikalischen Konkurrenzsystemen bei etwa  $60 \pm 20^\circ C$  gleich groß sind. Geprüft werden kann diese Vorhersage anhand der radikalischen Addition von  $XCCl_3$  an 2-Norbornen, bei der im Primärangriff das *exo*-Trichlormethylnorbornyl-Radikal (2) entsteht<sup>[3]</sup>.



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  $XCCl_3$  ( $X=Br, Cl$ ). 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  $\text{BrCCl}_3$ <sup>[4]</sup> und die Chlorabstraktion aus  $\text{CCl}_4$  wurde zwischen 0 und 127°C gemessen. Die Selektivitätsgeraden in Abbildung 1 zeigen, daß unterhalb von 90°C die Chlorübertragung aus dem weniger reaktiven  $\text{CCl}_4$ <sup>[1, 2a]</sup> selektiver verläuft als die Bromübertragung aus dem reaktiveren  $\text{BrCCl}_3$ . Bei 90°C werden die Selektivitäten der Halogenüberträger  $\text{XCCl}_3$  gleich groß – isoselektive Temperatur  $T_{is}$  –, um sich oberhalb von 90°C in ihrer Reihenfolge umzukehren. Hier ist das stärker reaktive  $\text{BrCCl}_3$  selektiver als das schwächer reaktive  $\text{CCl}_4$ . Das Selektivitätsprinzip<sup>[5]</sup> ist somit nur unterhalb 90°C gültig. Die isoselektive Temperatur weicht nur wenig von dem Erwartungswert  $60 \pm 20^\circ\text{C}$  ab.

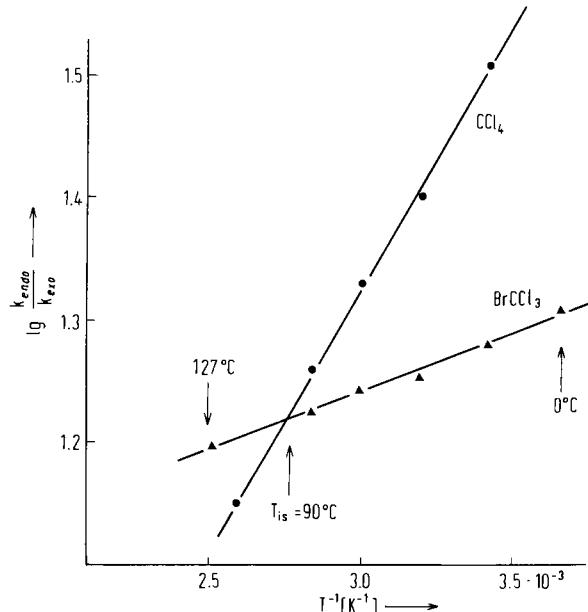


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit (0 bis 127°C) der Stereoselektivität ( $\lg k_{endo} - \lg k_{exo}$ ) für die Halogenübertragung von  $\text{XCCl}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) auf das Norbornyl-Radikal (2).

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<sup>[6]</sup> 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 [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] (mittlerer Fehler  $\pm 7\%$ ) und der Aktivierungsentropien [ $\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ] (mittlerer Fehler  $\pm 0.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) der Halogenübertragung aus  $\text{XCCl}_3$  auf das Norbornyl-Radikal (2).

$\text{XCCl}_3$	$\Delta H_{exo}^{\ddagger} - \Delta H_{endo}^{\ddagger}$	$\Delta S_{exo}^{\ddagger} - \Delta S_{endo}^{\ddagger}$
$\text{X} = \text{Br}$	0.5	-4.1
$\text{X} = \text{Cl}$	2.0	-0.1

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

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 720]

CAS-Registry-Nummern:

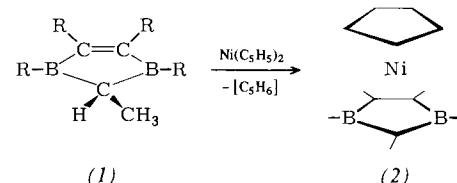
(2): 62698-32-2 /  $\text{BrCCl}_3$ : 75-62-7 /  $\text{CCl}_4$ : 56-23-5 / 2-Norbornen: 798-66-8 / Norbornen-Addukte: *exo*-Br: 62742-49-8 / *endo*-Br: 21087-26-3 / *exo*-Cl: 19640-08-5 / *endo*-Cl: 21087-25-2.

- [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. J. 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  $\text{BrCCl}_3$ , die zu mindestens 99.5 % unter Bromabstraktion läuft, 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).

## $\eta$ -Cyclopentadienyl( $\eta$ -diborolenyl)nickel – ein diamagnetisches Nickelocen-Analogon<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert und Manfred Bochmann<sup>[\*]</sup>

1,2,5-Thiadiborolene reagieren als Zweielektronenacceptoren mit Metallcarbonylen zu Doppeldecker<sup>[2]</sup> und Tripeldecker<sup>[3]</sup>-Verbindungen. Die strukturell verwandten 1,3-Diborolene<sup>[4]</sup> (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  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$  [ $\text{L} = \{1\} - \text{H}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ] ( $\text{I}_{\text{rel}} = 100\%$  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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta = 3.97$  (S, 5), 1.3 (M, 4), 0.70 (S, 3), 0.66 (T, 6), 0.37 (T, 6); in  $\text{C}_6\text{D}_6$  rel. TMS ext.] ist nur eines der beiden ABX<sub>3</sub>-Multipletts für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen zu erkennen, da die  $\text{CH}_2$ -Signale der  $\text{BC}_2\text{H}_5$ -Gruppe von den beiden Triplets und dem Singulett überlagert werden. – Das <sup>11</sup>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  $\text{C}_3\text{B}_2$ -Ringes erkläbar ist.

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

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