

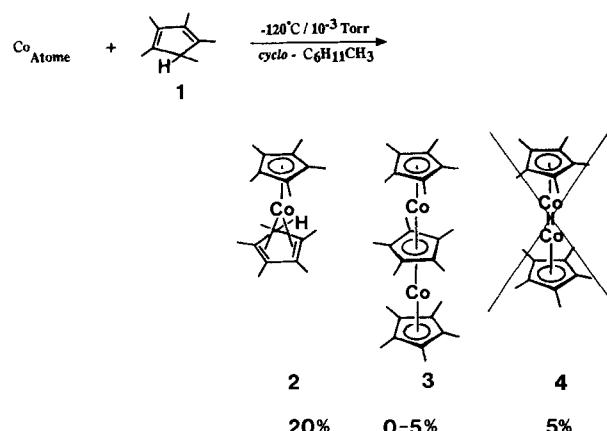
**Zur Reaktion von Pentamethylcyclopentadien mit Cobaltatomen: eine Neuuntersuchung\*\***

Von *Jörg J. Schneider\**

Vor gut einem Jahr berichteten wir in dieser Zeitschrift über die Reaktion von Pentamethylcyclopentadien  $\text{Cp}^*\text{H}$  **1** mit Cobaltatomen<sup>[1]</sup>. Wir beschrieben die Bildung des einkernigen  $\eta^4\text{-}\eta^5\text{-Co-Sandwichkomplexes}$  **2** sowie der beiden  $\text{Co}_2$ -Verbindungen **3** und „ $\text{Cp}^*\text{Co}=\text{CoCp}^*$ “ **4**<sup>[1]</sup>. Theoretische Arbeiten von Abrahamson et al.<sup>[2]</sup> sowie präparative von Theopold et al.<sup>[3]</sup> veranlaßten uns, die Titelreaktion erneut zu untersuchen. Unsere damalige Interpretation in bezug auf die Identität von **4** wird hier korrigiert.

Chromatographisch konnten wir **2** von den mehrkernigen Reaktionsprodukten **3** und **4** abtrennen und diese aus dem weiteren Eluat der Chromatographie nach wiederholter Umkristallisation als Kristalle isolieren<sup>[1]</sup>. Eine jetzt erneut durchgeführte massenspektroskopische Analyse (15 eV, Hochauflösung) ergab für Einkristalle von **4** das Vorliegen eines Basissignals bei  $m/z$  391.12427 (ber. für  $\text{Cp}^*\text{Co}_2\text{H}_3$  **5**: 391.12461). Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von Lösungen dieser Einkristalle ergab ein Signal bei  $\delta_{\text{para}} = 29$  ( $\text{CH}_3$  an  $\text{Cp}^*$ ). Neuerliche MS- und  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen des Kristallisates aus der Mutterlauge der Kristallisation von **3** und **4** ergaben ein Basissignal von  $m/z$  586 (10 eV, ber. für  $\text{Cp}^*\text{Co}_3\text{H}_4$  **6**: 586.52) bzw. ein  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei  $\delta_{\text{para}} = 61$  ( $\text{CH}_3$  an  $\text{Cp}^*$ ). Dieses Signal für **6** wurde früher fälschlicherweise **4** zugeordnet<sup>[1]</sup>. Aufgrund der nahezu identischen Zusammensetzung ließen früher durchgeführte Elementaranalysen keine Unterscheidung zwischen den

- [\*] Dr. J. J. Schneider  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr 1  
[\*\*] Ich danke Herrn Prof. Dr. K. H. Theopold, University of Delaware, Newark, USA, sowie Herrn Prof. Dr. C. P. Casey, University of Wisconsin, Madison, USA, für die Mitteilung ihrer Ergebnisse vor der Publikation.

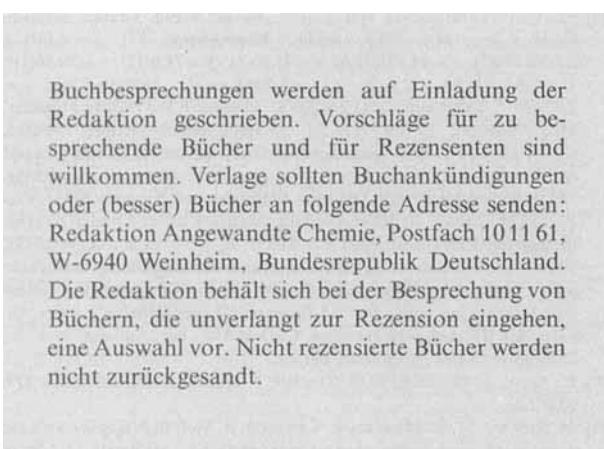


unterschiedlichen Verbindungen **4** (jetzt **5**) und **6** zu. Auch unsere ersten MS-Untersuchungen des Rohmaterials (Standardbedingungen, 70 eV) ergaben keinen Hinweis auf das Vorliegen unterschiedlicher Verbindungen mit  $m/z$  391 und 586<sup>[1]</sup>.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten:  $\text{Cp}^*\text{Co}_2$  **4** bleibt weiterhin unbekannt. Bei der von uns als  $\text{Cp}^*\text{Co}_2$  **4** beschriebenen Verbindung handelt es sich um  $\text{Cp}^*\text{Co}_2\text{H}_3$  **5**.  $\text{Cp}^*\text{Co}_3\text{H}_4$  **6** (Ausbeute 10%) ist der Hauptbestandteil des Eluates der Chromatographie nach der Abtrennung von **2**, es blieb allerdings seinerzeit von uns unerkannt<sup>[4]</sup>.

- [1] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145–1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1124–1126.  
[2] H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai, D. M. Heinekey, C. P. Casey, B. E. Bursten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 464–466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 471–473.  
[3] K. H. Theopold, J. L. Kersten, A. L. Rheingold, C. P. Casey, R. A. Wiedenhöfer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1364–1366; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 10.  
[4] Über unsere Untersuchungen zur Reaktion von Cobaltatomen mit substituierten Cyclopentadienen berichten wir in Kürze ausführlich.

**BUCHBESPRECHUNGEN**



**Stereochemistry of Organic Compounds. Principles and Applications.** Von *D. Nasipuri*. Wiley, Chichester, 1991. XX, 527 S., geb. £ 33.95. – ISBN 0-470-21639-5

Ein neues, 500 Seiten umfassendes Buch zur Stereochemie? Na endlich, könnte man meinen, das läßt viel erwarten; es zu schreiben muß aber bei der rasanten Entwicklung moderner

Methoden ein außerordentlich schwieriges Unterfangen sein. Nasipuri hat sein Buch in drei große Themenbereiche unterteilt. Nach einem einführenden Kapitel zu chemischen Bindungen und Molekülgeometrien befaßt er sich mit komplexen stereochemischen Fragen. Mit guten Illustrationen und Reaktionsbeispielen werden Prinzipien, Klassifizierungen und Definitionen verdeutlicht. Diesem ersten, acht Kapitel umfassenden Abschnitt folgt eine ausführliche Beschreibung von Molekülkonformationen cyclischer und acyclischer Systeme. Physikochemische Methoden zur Konformationsanalyse werden dabei ebenso diskutiert wie Einzelbeispiele und allgemeine Charakteristika der Konformationen poly- und heterocyclischer Verbindungen. Den dritten Teil, der sich mit dynamischer Stereochemie beschäftigt, untergliedert Nasipuri in drei Kapitel, in denen der Zusammenhang von Konformation und Reaktivität, stereoselektive Transformationen und pericyclische Reaktionen beschrieben werden. Jedem Kapitel des Buches ist eine kurze Einführung vorangestellt, in der wichtige Aspekte zuvor beschriebener Themen aufgegriffen werden. Vereinzelte historische Hintergründe vermögen das Interesse des Lesers zu steigern. Die insgesamt 15 Kapitel des Buches sind stark untergliedert und werden jeweils mit einer kurzen Zusammenfassung sowie einer Referenzliste abgeschlossen.

Das Buch, das sich insbesondere an fortgeschrittene Studenten und Doktoranden wendet, hat seine Stärken im ersten Teil, in dem die fundamentalen Begriffe der organischen Stereochemie beschrieben werden. An vielen Stellen läßt sich der Text als vorlesungsbegleitendes Material vorstellen, und oftmals wünscht man sich den Autor als „Lehrmeister“ bei komplizierten Sachverhalten. Die angegebenen Referenzen, die dem Vorwort entsprechend Veröffentlichungen bis 1990 einschließen sollen, beziehen sich überwiegend auf ältere, aber grundlegende Befunde beschreibende Monographien, Übersichtsartikel und Originalarbeiten. Als besonders störend erweist sich beim Lesen des Buches das oft recht mühsame Aufsuchen der Referenzen im Literaturverzeichnis. Die im Text durch Namen und Jahreszahlen gekennzeichneten Stellen sind im Anschluß an jedes Kapitel nicht, wie erwartet, alphabetisch geordnet, sondern lediglich aneinandergereiht. Auffällig sind die große Zahl der Fehler, vor allem in Namen (z.B. J. N. Lehn, S. 42; Nögrad, S. 404; Gröb-fragmentation, Gröb 1969, S. 365; Yamamotoa, S. 444; Stereochemie der Kohlenstoffverdunger, S. 105; usw. usw.) und die sehr ungewöhnlichen Abkürzungen der Zeitschriften, die zudem an verschiedenen Stellen auch noch unterschiedlich benannt werden. Hätte man nicht bei einem Lehrbuch für Studenten die Standard-Zitierweise des *Chemical Abstract Service Source Index* verwenden sollen? Besonders ärgerlich wird es, wenn auf Referenzen verwiesen wird, die im Literaturverzeichnis fehlen (z.B. Phillips 1954, S. 236).

Der sehr ausführlichen Beschreibung der Konformationen organischer Verbindungen im mittleren Teil folgt eine Zusammenfassung stereoselektiver Transformationen und asymmetrischer Synthesemethoden. Während man in den ersten Kapiteln die Sicherheit und Ruhe des Autors bei der Beschreibung komplexer Sachverhalte zu schätzen gelernt hat, wirkt der Text nun hektisch und stark komprimiert. Mit sich wiederholenden Hinweisen auf weiterführende, oftmals auch vergleichsweise alte Literaturstellen und den Platzmangel, der keine weitere Diskussion des Themas erlaubt (S. 475) werden Einzelbeispiele aufgeführt, wichtige Erklärungsansätze jedoch vernachlässigt. Auffällig ist der hier bestehende Drang zur Aktualität durch das Erweitern der Referenzliste um im Text nicht erwähnte Literaturstellen (Kap. 13). Deren Auswahl erscheint jedoch weitestgehend zufällig. Neuere Arbeitsgebiete wie stereoselektive Radikalreaktionen und Konformationsanalysen durch Kraftfeldrechnungen fehlen gänzlich oder werden nur vereinzelt im Text angesprochen.

Wegen seiner guten und ausführlichen Einführung in grundlegende Betrachtungsweisen der organischen Stereochemie kann das vorgestellte Lehrbuch von Nasipuri durchaus empfohlen werden. Für die Diskussion der dynamischen Stereochemie und insbesondere der asymmetrischen Synthese bleibt jedoch der Wunsch nach einem umfassenden Lehrbuch weiterhin bestehen. Der vergleichsweise geringe Preis macht dieses neue Lehrbuch attraktiv, er kann die mäßige Druck- und Einbandqualität jedoch nicht entschuldigen.

Carsten Bolm  
Institut für Organische Chemie  
der Universität Basel (Schweiz)

**Atoms in Molecules. A Quantum Theory.** (Reihe: International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 22.) Von R. F. W. Bader. Clarendon Press, Oxford, 1990. XVIII, 438 S., geb. £ 50.00. – ISBN 0-19-855168-1

Richard Bader hat in vielen Publikationen eine Sichtweise entwickelt, die als Bader-Analyse bezeichnet wird, bei der

ausgehend von einer mathematischen Diskussion der Elektronendichte als Funktion der Ortskoordinaten eine Reihe interessanter Informationen gewonnen werden – z.B. darüber, welche Atome aneinander gebunden sind und wie man eine „Molekül-Struktur“ definieren kann, die sehr wohl von der Molekülgeometrie zu unterscheiden ist. Man kann ferner Trennflächen konstruieren, die ein Molekül in seine Atome zu zerlegen ermöglichen, wobei das gleiche Atom in verwandten Molekülen sehr ähnlich aussieht. Änderungen der Elektronendichte als Folge von Geometrieänderungen, z.B. bei chemischen Reaktionen, lassen sich mit der Katastrophentheorie beschreiben. In neuerer Zeit galt Baders Interesse hauptsächlich dem Feld, das man durch Anwendung des Laplace-Operators  $\Delta = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$  auf die Elektronendichte erhält (Stichwort Laplacean of the density), woraus man z.B. Informationen über die Lokalisierung von Elektronenpaaren erhält.

Wenn diese überaus nützliche Analyse nur wenig Eingang in die „main-stream-Quantenchemie“ gefunden hat und vielfach noch als Kuriosität angesehen wird, so liegt dies zum Teil paradoxe Weise am Absolutheitsanspruch, mit dem Bader seine Theorie zu präsentieren pflegt. Ganz in diesem Sinne wird in der Einleitung zu vorliegendem Buch auf die Feststellung Wert gelegt, daß an keiner Stelle vom Leser verlangt wird, willkürliche Annahmen oder eine persönlich gefaßte Sicht zu akzeptieren. Dieses Buch ist aber genau der durchaus ernstzunehmende, aber doch sehr persönliche Versuch einer Einführung in die Theoretische Chemie basierend auf der Bader-Analyse der Elektronendichte.

Kritiker haben es oft als unbefriedigend angesehen, zunächst die Elektronendichte zu analysieren, bevor man sich überhaupt fragt, wie diese zustandekommt, d. h. bevor man sich um die Lösung der Schrödinger-Gleichung kümmert. Tatsächlich bewegt sich die hier gegebene Darstellung weitgehend in einem klassischen Bild (die Elektronendichte als klassische Variable). Die Schrödinger-Gleichung wird zum ersten Mal auf Seite 130 erwähnt. Dies hindert Bader aber nicht, seinem Buch den Untertitel „A quantum theory“ zu geben, was im Hinblick auf einige Überlegungen in Kapitel 5,6 und 8 sogar gerechtfertigt ist.

Für jemanden, der auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie arbeitet, ist Baders Buch eine anregende, wenn auch stellenweise etwas mühsame Lektüre. Erschwerend für das Verständnis wirkt – wiederum paradoxe Weise – der Anspruch, auch für Leser ohne besondere Vorkenntnisse verständlich zu sein, was bedeutet, daß man neben den Beiträgen des Autors sehr viel Altbekanntes findet, allerdings oft in einer Verkleidung, in der man es nicht sofort erkennt. Vielleicht ist das aber gerade eine Schwierigkeit, die jemand nicht hat, der gänzlich unvoreingenommen an dieses Buch herangeht.

Werner Kutzelnigg  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
der Universität Bochum

**Biochemistry.** Von C. K. Mathews und K. E. van Holde. The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc., Redwood City, CA (USA), 1990. XXIX, 1129 S., geb. \$ 48.95. – ISBN 0-8053-5015-2

Ein neues Lehrbuch der Biochemie drängt sich im englischen Sprachraum in die illustre Gruppe der derzeit von Stryer angeführten Oberklasse, der Mathews/van Holde. Beide Autoren sind hochanerkannte Wissenschaftler und erfahrene Buchautoren, wobei „Physical Biochemistry“ von