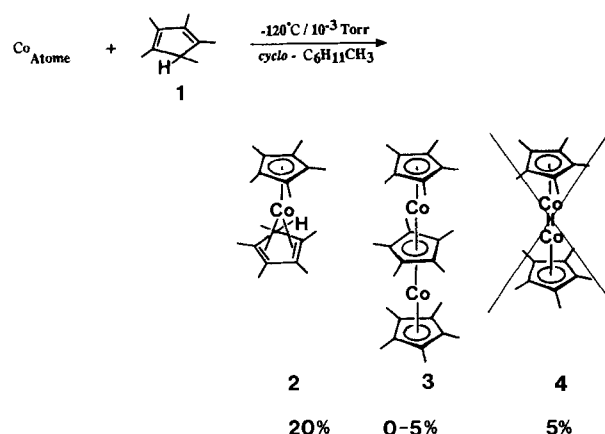


# Zur Reaktion von Pentamethylcyclopentadien mit Cobaltatomen: eine Neuuntersuchung\*\*

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 ein-kernigen  $\eta^4$ - $\eta^5$ -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 massenspektrometrische Analyse (15 eV, Hochauflösung) ergab für Einkristalle von 4 das Vorliegen eines Basissignals bei  $m/z$  391.12427 (ber. für  $\text{Cp}_2^*\text{Co}_2\text{H}_3$  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  $\text{Cp}_3^*\text{Co}_3\text{H}_4$  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



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:  $\text{Cp}_2^*\text{Co}_2$  4 bleibt weiterhin unbekannt. Bei der von uns als  $\text{Cp}_2^*\text{Co}_2$  4 beschriebenen Verbindung handelt es sich um  $\text{Cp}_2^*\text{Co}_2\text{H}_3$  5.  $\text{Cp}_3^*\text{Co}_3\text{H}_4$  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>.

[\*] 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.

[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. Nicolai, 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. Widenhoefer, 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

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

**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. Vereinzelt 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.