

- 94 (1982) 137 bzw. 21 (1982) 139; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 338; c) R. P. Thummel, P. Chayangkoon, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 596.
- [8] a) E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237; b) S. D. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* 1 (1982) 739.
- [9] a) R. Neidlein, D. Christen, V. Poignee, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Perez, T. Hübner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 294; b) R. Boese, D. Bläser, *ibid.* 100 (1988) 293 bzw. 27 (1988) 304.
- [10] Kristallgröße $0.52 \times 0.48 \times 0.43 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 7.626(1)$, $b = 8.566(1)$, $c = 10.193(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.28(1)^\circ$, $V = 624.6(2) \text{ \AA}^3$, 100 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\rho_{\text{ber}} = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$, Meßdaten $\pm h \pm k \pm l$ bis 60° , $\pm h \pm k + l$ bis 90° , 3055 unabhängige Reflexe, 1941 beobachtete Reflexe, 59 Parameter, Extinktionskorrektur, $R = 0.037$, $R_w = 0.044$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F^2$, für Hochwinkelverfeinerungen ($60^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$) C-H-Abstände expandiert auf 1.08 \AA und sowohl Atompositionen als auch Temperaturfaktoren der H-Atome auf den Werten der vorhergehenden Verfeinerung festgehalten, 1111 beobachtete Reflexe, 42 Parameter, $R = 0.047$, $R_w = 0.045$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53476, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.
- [12] Für 1–3 wurden die unkorrigierten Daten zum Vergleich herangezogen [5].
- [13] Gemessen bei 23°C auf einem Leybold-Heraeus-UPG-200-Spektrometer mit He(I) -Strahlung (21.21 eV). MNDO-Berechnungen ermöglichten die folgenden Zuordnungen: 8.30 (π_3), 9.14 (π_2), 10.01 (ω_A -Cyclopropenring), 10.84 (σ), 11.45 eV (π_1).
- [14] F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, *Chem. Ber.* 106 (1973) 961.
- [15] C. Santiago, R. W. Gandour, K. N. Houk, W. Nutakul, W. E. Cravey, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3730.
- [16] Y. Apeloig, *Proc. NATO Adv. Workshop on Stress and Strain*, Ratzeburg 1988, im Druck.

2,4,6-Triisopropylphenylkupfer, ein neues vierkerniges Organokupferaggregat mit unsymmetrisch verbrückenden, σ - π -gebundenen Arylliganden**

Von Dominique Nobel, Gerard van Koten* und Anthony L. Spek

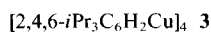
In der organischen Synthese kennt man viele Reaktionen, bei denen Organokupferreagentien verwendet werden oder in denen Organokupferspezies wichtige Intermediate sind; typische Beispiele sind die Ullmann- und Castro-Reaktionen^[1]. Über die Struktur von Organokupferverbindungen ist jedoch wegen der hohen Reaktivität sowie der Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner Verbindungen und der Züchtung von Einkristallen wenig bekannt^[2]. Bereits früher konnte gezeigt werden^[2], daß die Einführung von Substituenten mit Ligandeneigenschaften in die *ortho*-Position(en) von Arylsystemen zu stabilen, wohldefinierten Arylkupferkomplexen führt. Eine ähnlich stabilisierende Wirkung haben sterisch anspruchsvolle Gruppen in der Nähe der Metall-Kohlenstoff-Bindung; Beispiele hierfür sind das pentamere Mesitylkupfer 1^[3], in dem Mesitylliganden an Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen beteiligt sind, und das monomere 2,4,6-Triphenylphenylkupfer 2^[4], das einen Zweizentren-Zweielektronen- σ -gebundenen Arylliganden enthält.



[*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. D. Nobel
Department of Metal-mediated Synthesis, University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Dr. A. L. Spek
Department of Crystal and Structural Chemistry,
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der E. E. C. und der SON/NWO gefördert.

Wir berichten nun über die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität der Organokupferverbindung 2,4,6-Triisopropylphenylkupfer 3, deren Struktur durch unsymmetrisch verbrückende 2,4,6-Triisopropylphenylliganden charakterisiert ist; diese Art der Bindung kann als das bisher fehlende Bindeglied zwischen den Bindungsformen der beiden Extreme 1 und 2 betrachtet werden.



Verbindung 3 ist bequem aus 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂Li und CuBr in Ether bei 243 K zugänglich und kann als blaßgelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden. Kristalle von 3 sind thermisch stabil (Zers. 215°C) und lösen sich leicht in aprotischen organischen Lösungsmitteln, sogar in Pentan. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben für 3 ein konzentrationsunabhängiges Molekulargewicht von 613, während für ein monomeres 3 $M = 266.9$ zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis entspricht einem Assoziationsgrad von ca. 2.3 und weist auf das Vorliegen aggregierter Spezies in Lösung hin. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 ([D₈]Toluol, 200 MHz) zeigt bei 198 K zwei Signalgruppen gleicher Intensität für die *ortho*-Isopropylgruppen: $\delta = 4.47$ und 3.50 (CH) sowie 1.79 und 1.04 (CH₃). Das ¹³C-NMR-Spektrum bei 198 K (50.32 MHz) zeigt neben den Signalen für die beiden verschiedenen *ortho*-Isopropyl- und für den *para*-Isopropylsubstituenten sechs getrennte Signale für die Kohlenstoffatome des aromatischen Rings. Diese ¹H- und ¹³C-NMR-Daten belegen, daß die Struktur von 3 – trotz Äquivalenz der Arylliganden – eine besondere Asymmetrie beinhalten muß. Erhöht man die Temperatur der Lösung, ergeben sich Änderungen im Spektrum, die mit dem Auftreten intermolekularer Austauschprozesse vereinbar sind. So findet man im ¹H-NMR-Spektrum zunächst bei 273 K Koaleszenz der Signale der *ortho*-Isopropylgruppen und dann bei 293 K zwei breite Signale bei $\delta = 3.88$ (CH) und 1.29 (CH₃).

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] (Abb. 1a) ergab, daß 3 im Kristall als vierkerniges Aggregat (kristallographische Punktgruppe $\bar{4}$) vorliegt, das eine leicht verzerrte, quadratisch-planare Cu₄-Anordnung enthält (charakterisiert

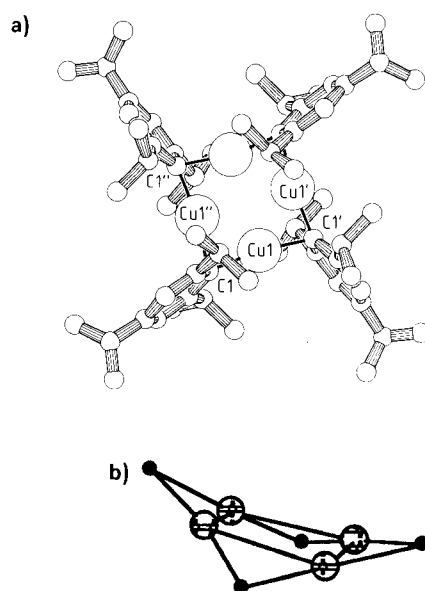


Abb. 1. a) Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Cu1–Cu1' 2.445(1), Cu1–C1 1.958(7), Cu1''–C1 2.018(7); Cu1''–Cu1–Cu1' 89.86(3), C1–Cu1–C1' 169.8(3). b) Schematische Darstellung des gewellten Cu₄C₄-Rings in 3.

durch Cu-Cu-Abstände von 2.445(1) Å und einen Cu-Cu-Winkel von 89.86(3)° und in dem jede Cu-Cu-Kante durch das C_{ipso} einer 2,4,6-Triisopropylphenyleinheit überbrückt ist.

Der resultierende achtgliedrige Cu_4C_4 -Ring ist deutlich gewellt (Abb. 1b), wobei die vier Cu-Atome und die vier C_{ipso} -Atome abwechselnd oberhalb und unterhalb der idealisierten Cu_4 -Ebene liegen. Für die Cu-Atome beträgt die Abweichung von dieser Ebene $\pm 0.0660(2)$ Å, für die C_{ipso} -Atome $\pm 0.578(7)$ Å. Die Verbrückung durch die aromatischen Ringe ist höchst unsymmetrisch; das belegen sowohl die signifikant unterschiedlichen Cu1-C1- und Cu1''-C1-Bindungslängen (1.958(7) bzw. 2.018(7) Å) als auch der Winkel von 67.4(3)° zwischen der Arenebene und dem Cu1-Cu1''-Verbindungsvektor.

Erklären könnte man diese unsymmetrische Anordnung damit, daß das C_{ipso} -Atom an das eine Metallzentrum σ - und an das andere π -gebunden ist; dies ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Diese Beschreibung der Bindungssituation wird gestützt durch die fast lineare Anordnung der Atome C_{ipso} -Cu- C_{ipso} mit einem Winkel von 169.8(3)°. Demzufolge ließe sich der Cluster 3 am besten als Produkt der Assoziation von vier monomeren $iPr_3C_6H_2Cu$ -Einheiten mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen beschreiben, wobei eine Stabilisierung durch die Wechselwirkung eines elektronenreichen C_{ipso} - π -Orbitals, das senkrecht zur Arylebene steht, mit einem leeren Orbital des benachbarten Cu-Atoms erreicht wird.

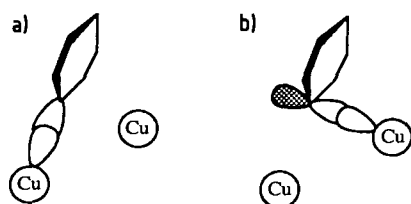
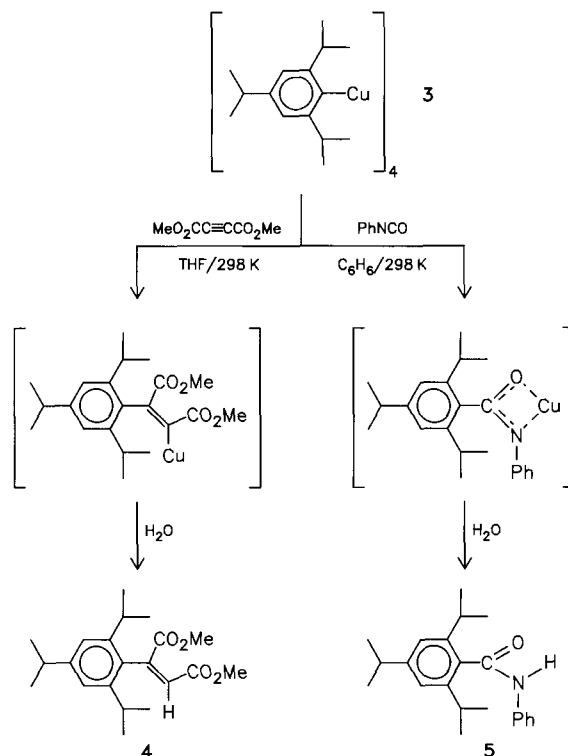


Abb. 2. An den σ - (a) und π -Wechselwirkungen (b) beteiligte Molekülorbitale von 3.

Die Bindungsmerkmale von 3 und die der Komplexe 1 und 2 bestätigen, daß sterische Faktoren die Art der Bindung organischer Liganden in Organokupferverbindungen wesentlich beeinflussen: Eine Zunahme des sterischen Anspruchs der *ortho*-Substituenten (z. B. $Ph > iPr > Me$) in Arylkupferkomplexen hat eine zunehmende Tendenz zu Zweizentren-Zweielektronen-Cu-C-Bindungen zur Folge; die *ortho*-Substituenten schirmen diese Bindungen ab, so daß eine Wechselwirkung mit anderen einkernigen Einheiten verhindert wird (z. B. bei 2).

Die besondere Bindungssituation in 3 spiegelt sich auch in dessen ungewöhnlicher Reaktivität gegenüber elektrophilen Substraten wie Dimethylacetylendicarboxylat (DMADC) oder Phenylisocyanat wider. Bei Raumtemperatur inserieren beide Substrate in die Cu-C-Bindungen von 3, und nach Hydrolyse erhält man quantitativ das korrespondierende Alken 4 bzw. Amid 5. Die Alkininsertion läuft normalerweise nur bei Heterocupraten, d. h. $RCuMX$ -Spezies, $M = Li, Mg^{[6]}$ ab, und die Reaktion mit einem Isocyanat ist noch nie bei Organokupferverbindungen beobachtet worden.

In ersten Untersuchungen mit dem *tert*-Butyl-Analogon von 3 zeigt dieses eine ähnlich vielfältige Reaktivität. Aufgrund der *ortho*-positionierten, sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen ist von ihm zu erwarten, daß es dimer oder sogar monomer vorliegt. Wegen der Instabilität dieser Verbindung ist es uns jedoch bisher nicht gelungen, für



eine Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle zu erhalten.

Experimentelles

3: 32 mL einer Lösung von Triisopropylphenyllithium in Et_2O (1.0 M) werden bei 233 K unter Rühren zu einer Suspension von 4.5 g (31.3 mmol) $CuBr$ in Et_2O gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation des hellgelben Rückstands aus Pentan liefert 3 in Form gelber Prismen (50%). 1H -NMR (298 K, $[D_8]Toluol$): $\delta = 1.21$ (d, 6 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 1.29 (d, 12 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.5$ Hz), 2.74 (sept, 1 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 3.88 (sept, 2 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.5$ Hz), 7.01 (s, 2 H, Aryl-H). ^{13}C NMR (298 K, $[D_8]Toluol$): $\delta = 24.09$ ($p-CH(CH_3)_2$), 27.40 ($o-CH(CH_3)_2$), 34.96 ($p-CH(CH_3)_2$), 41.77 ($o-CH(CH_3)_2$), 120.86 (m-C), 136.17 (Cu-C), 152.58 (p-C), 167.00 (o-C).

Reaktionen mit DMADC und PhNCO: Zu einer Lösung von 0.26 g (1 mmol) 3 in Benzol werden 2 Äquivalente DMADC oder PhNCO gegeben. Die Reaktionsmischung wird nach 1 h Rühren in eine 10proz. wäßrige NH_4Cl -Lösung gegossen. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält hellgelbe Feststoffe, die aus Pentan umkristallisiert werden. 4: $F_p = 378$ K. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.16$ (d, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Hz), 1.21 (d, 6 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Hz), 1.25 (d, 6 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 3.24 (sept, 1 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 3.89 (sept, 2 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Hz), 3.60 (s, 3 H, OCH_3), 3.61 (s, 3 H, OCH_3), 5.95 (s, 1 H, $HC=C$), 7.03 (s, 2 H, Aryl-H). FD-MS: m/z 346 (5%, M^+), 331 (9, $M^+ - Me$), 286 (100, $M^+ - HCO_2Me$). 5: $F_p = 456$ K. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.26$ (d, 12 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Hz), 1.28 (d, 6 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 2.92 (sept, 1 H, $p-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.9$ Hz), 3.10 (sept, 2 H, $o-CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Hz), 7.06–7.68 (8 H, Aryl-H und NH). FD-MS: m/z 323 (5%, M^+), 231 (100, $M^+ - PhNH$).

Eingegangen am 12. September 1988 [Z 2963]

- [1] G. H. Posner: *An Introduction to Synthesis using Organocopper Reagents*, Wiley Interscience, New York 1980.
- [2] G. van Koten, J. G. Noltes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. II, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 14, S. 709.
- [3] a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1156; b) H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4337; c) P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 240.
- [4] R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem.* 100 (1988) 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 436; nach den IUPAC-Regeln ist der Ligand als ein 5'-Phenyl-*m*-terphenyl-2'-yl zu bezeichnen (Regel A-54-3).
- [5] Tetragonal, Raumgruppe $P4_2/c$, $Z = 2$, $MoK\alpha$ -Strahlung (Zr-gefiltert), $a = b = 12.810(5)$, $c = 18.004(6)$ Å, $V = 2954(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.200$ g cm⁻³, 1623

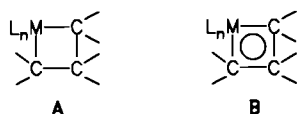
unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, ($1.13^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$). Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und anisotrop verfeinert, $R = 0.069$. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen platziert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[6] E. Wehman, G. van Koten, M. Knotter, H. H. Spelten, D. Heijdenrijk, A. N. S. Mak, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 293.

Reaktionen ein- und zweikerniger Alkyldinmetallkomplexe mit Phosphaalkinen: $C\equiv P$ - und $C\equiv Mo$ -Metathese**

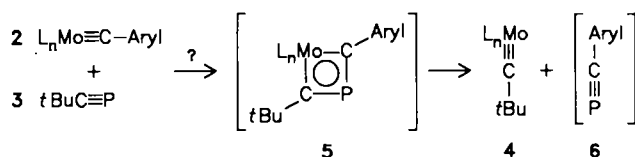
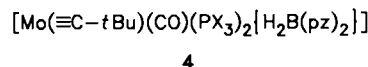
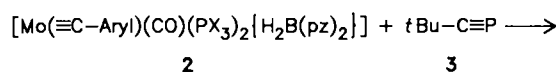
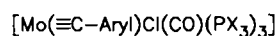
Von Anthony F. Hill, Judith A. K. Howard, Thomas P. Spaniol, F. Gordon A. Stone* und Jürgen Szameitat

Übergangsmetall-vermittelte Alken- und Alkin-Metathesereaktionen können als Cycloadditionen von Metall-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen über – häufig instabile – Metallacyclobutane **A** bzw. Metallacyclobutadiene **B**^[1,2] formuliert werden. Die Isolo-



bal-Analogie^[3], die die Grenzorbitale und Valenzelektronen der Fragmente CR, P und $d^5\text{-ML}_5$ ($M = \text{Mo}$ oder W , $L = \text{Ligand}$) miteinander korreliert, legte es nahe zu prüfen, ob auch Phosphaalkine mit ein- und zweikernigen Alkyldinmetallkomplexen zu Cycloadditions- und Metatheseprodukten reagieren würden.

Wir wählten zunächst den Alkyldinmolybdänkomplex **2**, der aus **1** und $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ ^[4] zugänglich ist. Behandelt man $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ **3**^[5] mit dem Komplex **2**, so erhält man quantitativ den Neopentylidinmolybdänkomplex **4**. Ein

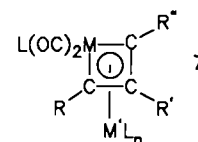


Aryl = $o\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$; X = OCH₃; pz = Pyrazol-1-yl

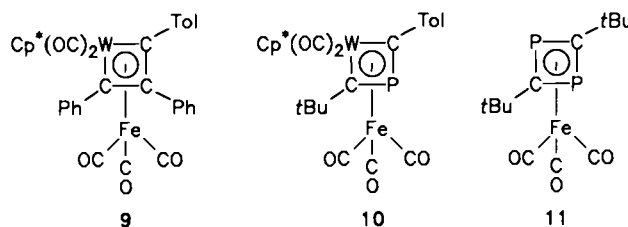
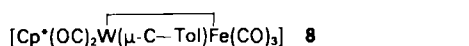
mögliches Intermediat dieser Reaktion ist das 1-Phospha-3-molybdacyclobutadien **5**, das entweder in einer Retro-Eliminierung **3** zurückbilden oder das Phosphaalkin **6** lie-

fern könnte; die Instabilität von **6** würde dann zur beobachteten quantitativen Entstehung des Komplexes **4** führen.

Bisher ist uns die Isolierung eines einkernigen Komplexes vom Typ **5** nicht gelungen. Bei umfassenden Studien von Reaktionen zwei- und dreikerniger Alkyldinmetallkomplexe mit Alkinen erhielten wir jedoch viele Dimetallverbindungen vom Typ **7**^[6a,7], die als „komplexstabilisier-



te“ Metallacyclobutadiene aufgefaßt werden können^[3,8]. Folglich setzten wir den Zweikernkomplex **8**, der mit $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ^[7c] das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -koordinierte Metallacyclobutadien **9** liefert, mit $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ **3** um und erhielten den Komplex **10**, der vollständig – auch röntgenographisch – cha-



$\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$; Tol = $p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$

rakterisiert werden konnte (Abb. 1)^[9]. **10** kann als 1-Phospha-3-wolframacyclobutadien betrachtet werden, das von einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert wird^[6b].

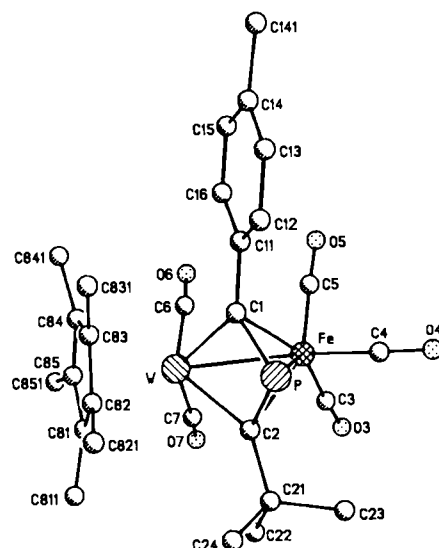


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **10** im Kristall. Wichtigste Abstände [Å]: C1-Fe 2.11(2), C1-P 1.76(2), C1-W 2.18(2), C2-Fe 2.14(1), C2-P 1.77(1), C2-W 2.22(1), Fe-P 2.34(1), W-Fe 2.720(2).

Wenn auch das W-Atom von der C1-C2-P-Ebene abweicht (0.649 Å), zeigt doch die Ähnlichkeit der P-C1- und P-C2-Abstände (1.76(2) und 1.77(1) Å) – beide mit Mehrfachbindungscharakter – eine erhebliche Elektronendelokalisation innerhalb des Rings an. Die Gesamtstrukturmerkmale von **10** sind direkt mit denen von **9** vergleichbar und bestätigen damit die Gültigkeit der Isolobal-Bezie-

[*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, Dr. J. A. K. Howard, Dr. J. Szameitat, Dr. A. F. Hill, T. P. Spaniol
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science and Engineering Research Council, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Deutschen Bundesbahn gefördert.