

3: 0.09 g (0.5 mmol) Ferrocen, 0.06 g (0.25 mmol) I_2 und 0.25 g (0.5 mmol) SbI₃ werden nacheinander in 150 mL CH₃CN unter Erwärmen gelöst. Innerhalb von 1 d bei Raumtemperatur kristallisieren schwarze, kompakte Kristalle in 82% Ausbeute; befriedigende C,H,Fe,I-Analyse.

Eingegangen am 21. Oktober 1988 [Z 3021]

- [1] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 7; W. Willing, U. Müller, J. Eicher, K. Dehnicke, *ibid.* 537 (1986) 145; W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 789; A. T. Mohammed, U. Müller, *ibid.* 40 (1985) 562; U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *ibid.* 37 (1982) 1584; A. L. Rheingold, A. D. Uhler, A. G. Lauders, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3255.
- [2] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 465f, 884ff.
- [3] S. Pohl, D. Haase, R. Lotz, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1033.
- [4] S. Pohl, W. Saak, D. Haase, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1493.
- [5] S. Pohl, R. Lotz, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1144.
- [6] S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.
- [7] 1: trigonal, $P\bar{3}c1$, $a = 1199.7(1)$, $c = 2015.1(1)$ pm, $Z = 2$. 1254 unabhängige Reflexe, davon 820 mit $I > 2\sigma(I)$; $R = 0.057$, $R_w = 0.052$. 12 (siehe Abb. 1) ist auch bei Annahme der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ fehlgeordnet; in $P6_3/mcm$ wäre zusätzlich das Kation fehlgeordnet (zwei halbbesetzte Lagen), so daß $P\bar{3}c1$ als Raumgruppe gewählt wurde. - 2: tetragonal, $P4/nnc$, $a = 1252.1(1)$, $c = 3779.7(2)$ pm, $Z = 4$. 2141 unabhängige Reflexe, davon 1158 mit $I > 2\sigma(I)$; $R = 0.048$, $R_w = 0.044$. - 3: monoklin, $P2_1/n$, $a = 1277.5(1)$, $b = 1746.7(1)$, $c = 1973.2(1)$ pm, $\beta = 103.2(1)^\circ$, $Z = 2$. 6475 unabhängige Reflexe, davon 4549 mit $I > 2\sigma(I)$; $R = 0.051$, $R_w = 0.045$. - Lösung und Verfeinerung: G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen 1986; G. M. Sheldrick, SHELX-76 (Program for Crystal Structure Determination). University of Cambridge, England 1976. Zeichnungen: E. Keller, SCHAKAL 86 (Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models), Freiburg 1986. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53468, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 81.
- [9] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 112.
- [10] J. von Seyerl, O. Scheidsteger, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 85.
- [11] B. Krebs, V. Paulat, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1470; R. Kniep, H. J. Beister, D. Wald, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 966.

Synthese und Struktur eines zweikernigen, syn-koordinierten μ -Cycloheptatrienyl(hydrido)komplexes mit gehinderter C₇H₇-Rotation**

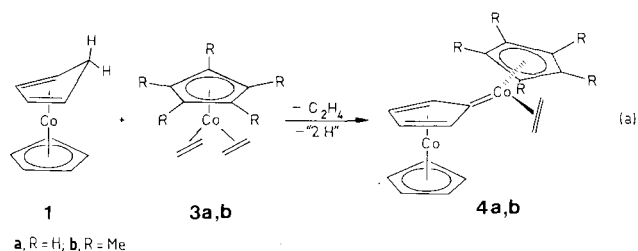
Von Hubert Wadepohl*, Wolfgang Galm und Hans Pritzkow

Professor E. O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

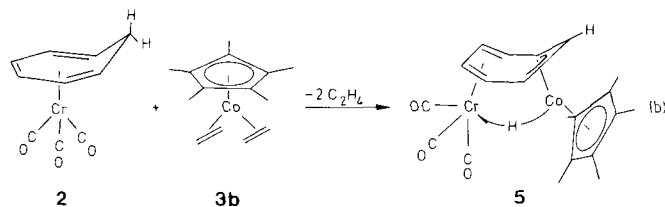
In (η^6 -Cycloheptatrien)metallkomplexen ist, wie in den um zwei Ringglieder ärmeren η^4 -Cyclopentadien-Verbindungen^[1], die *exo*-CH-Bindung der Methylengruppe aktiviert^[2,3]. Eine erhöhte Reaktivität haben auch die *endo*-Methylenwasserstoffatome in solchen Verbindungen: Bei höheren Temperaturen wandern sie in vinyllische Ringpositionen. Während der unsubstituierte η^4 -C₅H₆-Komplex 1 bei 100°C noch nicht umlagert^[3], findet in $[(\eta^6$ -C₇H₈)Cr(CO)₃] 2 eine sigmatrope [1,5]Wanderung des *endo*-Wasserstoffatoms statt^[4]. Die Aktivierung der *exo*-CH-Bindung in 1 hatten wir bereits zur Synthese der μ - η^4 : η^1 -Cyclopentadienyliden-Komplexe 4a, 4b nach (a) genutzt^[5,6].

[*] Dr. H. Wadepohl, Dipl.-Chem. W. Galm, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Forschungsschwerpunkts Nr. 40 („Chemie isolierter und komplexierter π -Systeme“) gefördert.



Während in dieser Reaktion letztlich beide CH-Bindungen der Methylengruppe gespalten werden, führt die analoge Umsetzung von 2 mit 3b zum heterodimetallischen Komplex *syn*-(μ - η^4 : η^3 -Cycloheptatrienyl)(μ -hydrido)(tricarbonyl)chrom(η -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt 5 [Gl. (b)].



In einer Nebenreaktion wird $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -C₅Me₅) gebildet; deshalb beträgt die Ausbeute an braunrotem 5 nur 15–25%. Die Bildung von 5 aus 2 läßt sich dadurch erklären, daß 2 anders als 1 vom eintretenden Reagens^[7] nicht an der *exo*-CH-Bindung der Methylengruppe angegriffen wird. Vielmehr reagiert es unter Änderung der Haptizität des siebengliedrigen Rings am Chromatom. Abspaltung von Ethen und Wasserstoffverschiebung führen dann zu 5. Die Wasserstoffverschiebung ist reversibel; so entsteht aus 5 mit CO (1 bar, Raumtemperatur, THF) $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$, und der Komplex 2 wird zurückerhalten.

Zur Klärung der Koordinationsweise des Cycloheptatrienyl-Liganden in 5 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[8]. 5 hat annähernd C_s-Symmetrie (Abb. 1). Die nicht-kristallographische Spiegelebene enthält unter anderem die beiden Metallatome, den Hydrido-Liganden H8, die Carbonylgruppe C8-O1 und das C-Atom C6 des C₇H₇-Liganden. Am verzerrt pseudo-oktaedrisch koordinierten

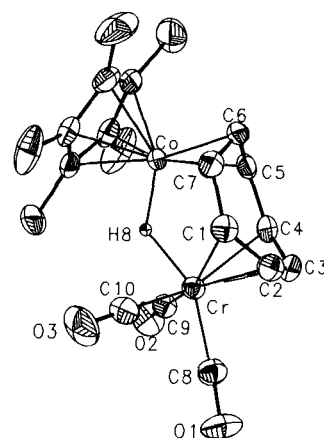


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Cr-Co 2.899(1), Cr-H8 1.69(2), Cr-C1/4 2.300(4), Cr-C2/3 2.166(3), Cr-C8 1.817(3), Cr-C9 1.841(3), Cr-C10 1.857(4), Co-H8 1.54(3), Co-C6 1.945(3), Co-C5/7 2.071(4), Co-C(Cp*) 2.052(4) ... 2.089(3), C1/4-C2/3 1.393(5), C1/4-C7/5 1.447(5), C5/7-C6 1.408(6); Co-Cr-C8 174.3(1), Cr-H8-Co 127(1), C8-Cr-H8 150.0(8).

nierten Chromatom stehen zwei Carbonylgruppen *cis* und eine *trans* zu Co und damit zur CrHCo-Bindung. Die Bindungslängen im C₇-Ring lassen sich in erster Näherung im Sinne von (η^4 -Dien)chrom- und (η^3 -Enyl)cobalt-Teilstrukturen deuten, die durch relativ lange (1.45 Å) CC-Bindungen miteinander verknüpft sind. Der Cycloheptatrienyl-Ligand hat eine Wannenkonformation (der Diederwinkel zwischen η^4 -Dien- und η^3 -Enyl-Ebene beträgt 59°). Das Chrom-, das Cobalt- und das Wasserstoffatom H8 stehen in einer 3z-2e-MHM'-Wechselwirkung^[9]. Dadurch erreichen beide Metallatome formal eine 18-VE-Konfiguration. CrHCo-Dreizentrenbindungen waren zuvor strukturanalytisch noch nicht untersucht worden. Der im Vergleich zu anderen Komplexen mit *syn*-M(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)M'-Struktur^[10] lange (2.899 Å) Metall-Metall-Abstand in **5** ist weniger auf eine stärkere Faltung des C₇H₇-Rings als vielmehr auf eine Verschiebung des Chromatoms in Richtung auf C2 und C3 zurückzuführen (Bindungen Cr-C2/3 kurz, Cr-C1/4 lang).

Anders als bei Komplexen mit *anti*-M(μ -C₇H₇)M'-Struktur war es unseres Wissens bisher bei *syn*-M(μ -C₇H₇)M'-Komplexen nicht gelungen, die Rotation des Cycloheptatrienyl-Liganden auf der NMR-Zeitskala einzufrieren^[10, 11]. Hingegen erhält man von **5** bei Temperaturen um 200 K die für eine starre (μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)-Struktur erwarteten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Die ¹H-Resonanz des zentralen Wasserstoffatoms H6 des Enylteils des Brückenliganden ist gegenüber denen der äußeren Protonen H5 und H7 um $\Delta\delta \approx 1$ hochfeldverschoben. Normalerweise beobachtet man in η^3 -Allylkomplexen die umgekehrte Reihenfolge^[12], die auch in *anti*-[(CO)₃Fe(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)Mo(CO)₂Cp] **6**^[13a] vorliegt. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wie in **5** in den Komplexen [Cp(CO)₂Mo(η^3 -C₇H₇)] und [(CO)₃Co(η^3 -C₇H₇)] ($\Delta\delta \approx 1.5$) wurde auf die Wannenkonformation des C₇H₇-Rings zurückgeführt^[14]. Für *syn*-M(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)M'-Komplexe wie **5** ist eine analoge Erklärung denkbar. Allerdings liegen in zahlreichen Verbindungen die gemittelten ¹H-NMR-Verschiebungen fluktuierender μ - η^4 : η^3 -Cycloheptatrienyl-Liganden mit ähnlicher Faltung (δ (C₇H₇)_{gem.} ≈ 4.2 bis 3.5 ^[10, 11]) bei deutlich tieferem Feld als in **5** (δ (C₇H₇)_{gem.} = 2.92).

In der Literatur^[10b] werden die unterschiedlichen Rotationsenergiebarrieren für *anti*- und *syn*-M(μ -1-4- η^4 :5-7- η^3 -C₇H₇)M'-Komplexe auf die unterschiedliche p _{π} -p _{π} -Überlappung zwischen den lokalisierten η^4 -Dien- und η^3 -Enyl-Ringfragmenten zurückgeführt. Als Maß dafür sollten die Bindungslängen zwischen diesen Fragmenten sowie die Torsionswinkel C3-C4-C5-C6 und C2-C1-C7-C6 dienen können. Sie betragen beispielsweise 1.49 Å bzw. 61° in **6**^[13b] (*anti*-Struktur, hohe Rotationsbarriere), 1.43 Å bzw. 0 und 34° in *syn*-[(μ -CO)(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇){Fe(CO)₂}]₂^[10a] und 1.45 Å bzw. 22 und 24° in *syn*-[(CO)₂Rh(μ - η^4 : η^3 -C₇H₇)Fe(CO)₃]₂^[10b] (beide niedrige Rotationsbarriere). Die in **5** gefundenen Werte (C1/4-C7/5 1.45 Å, Torsionswinkel 0 und 8.7°) zeigen jedoch, daß diese für den festen Zustand ermittelten Strukturparameter nicht ohne weiteres mit der Moleküldynamik in Lösung korrelierbar sind.

Experimentelles

280 mg (1.23 mmol) **2** und 320 mg (1.28 mmol) **3b** werden in 40 mL Petroläther 6 h auf 60–80°C erhitzt. Die grüne Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der dunkle Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen. Bei –25°C kristallisiert braunrotes **5**, das mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Ausbeute: 80 mg (15%) braunrote Prismen, Zers. >180°C. Aus den Mutterlaugen können durch Einengen und Kühlen (–25°C) unumgesetztes **2** und [Cp*Co(CO)]₂ isoliert werden. – **5**: IR (THF); $\tilde{\nu}$ (CO) = 1957.5 (vs), 1878 (vs) cm^{–1}. ¹H-NMR (200.1 MHz, [D₈]Toluol): T = 350 K: δ = 2.92 (s, 7 H, C₇H₇), 1.54 (s, 15 H, Cp*), –10.18 (s, 1 H, Brücken-H); T = 200 K:

δ = 4.07 (br. s, 2 H, H2,3), 2.68 und 2.58 (je br. s, je 2 H, H1,4 und H5,7), 1.55 (br. s, 1 H, H6), 1.38 (s, 15 H, Cp*), –10.13 (s, 1 H, Brücken-H). ¹³C[¹H]-NMR (50.3 MHz, [D₈]Toluol): T = 300 K: δ = 237.9 (CO), 93.7 (C₅Me₅), 68.2 (br. C₇H₇), 8.9 (C₅Me₅); T = 190 K: δ = 238.2 und 238.4 (CO), 93.2 (C₅Me₅), 83.6, 66.6, 59.5, 56.5 (C₇H₇), 8.7 (C₅Me₅). EI-MS (70 eV): m/z (%) 422 (9, M⁺), 394 (5, [M–CO]⁺), 366 (6, [M–2CO]⁺), 336 (92, [M–3CO–2H]⁺), 250 (27, [Cp*Co(CO)]⁺), 222 (18, [Cp*Co(CO)]⁺), 194 (100, [Cp*Co]⁺), 193 (10), 192 (60), 133 (36), 92 (35, [C₇H₈]⁺), 91 (80, [C₇H₇]⁺), 59 (16, Co⁺), 52 (38, Cr⁺). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 24. Oktober 1988 [Z 3024]

- [1] E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1517.
- [2] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475.
- [3] G. R. Knox, M. Nutley, P. L. Pauson, S. Toma, W. E. Watts, P. A. Elder, R. Griffiths, *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 1901.
- [4] M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1141.
- [5] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **99** (1987) 132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **26** (1987) 127; W. Galm, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1988.
- [6] *exo*-Alkylsubstituierte Derivate von **1** reagieren nicht.
- [7] Vermutlich eines der 16-VE-Teilchen [(η^3 -Cp*)Co(C₂H₄)] oder [(η^3 -Cp*)Co(C₂H₄)₂].
- [8] **5**: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.463(2)$, $b = 9.656(3)$, $c = 12.586(3)$ Å, $\alpha = 71.67(2)$, $\beta = 83.53(2)$, $\gamma = 73.84(2)^\circ$, $V = 937.4$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 14.6$ cm^{–1}, Stoe/Siemens-Vierkreisdiffraktometer (MoK α -Strahlung, ω -Scan, empirische Absorptionskorrektur), 3066 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, alle Nicht-H-Atome anisotrop, alle H-Atome in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert, $R = 0.036$, $R_w = 0.023$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53443, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 176; R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* **44** (1981) 1.
- [10] a) M. Moll, H. Behrens, W. Popp, G. Liehr, W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 1446; b) M. J. Bennett, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. LiShingMan, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4810; c) R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, R. Drews, *Organometallics* **5** (1986) 829.
- [11] a) G. Deganello: *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, London 1979, Kap. 1; b) A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 1145, zit. Lit.; c) F. Edelmann, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 351; d) F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, A. Vasudevamurthy, M.-Y. Yeung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 296.
- [12] M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1964) 325.
- [13] a) F. A. Cotton, C. R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 847; b) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, *Proc. 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem. Boston 1971*, Vol. 6; zitiert in [10b].
- [14] a) J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 767; b) M. A. Bennett, R. Bramley, R. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3089.

Kupfer(I)-unterstützte Michael-Additionen von Organozinkverbindungen aus Estern, Nitrilen und α -Aminosäuren**

Von Yoshinao Tamaru*, Hiroto Tanigawa, Tetsuji Yamamoto und Zen-ichi Yoshida*

Die Michael-Addition ist eine der wichtigsten Methoden zum gezielten Aufbau von Molekülen. In ihrer klassischen Form ist sie die Reaktion von weichen α -Carbonylcarbanionen mit elektronenarmen Olefinen^[1]. Die Entwicklung der Kupfer-unterstützten 1,4-Addition von Alkylgruppen

[*] Dr. Y. Tamaru, Prof. Dr. Z. Yoshida, H. Tanigawa, T. Yamamoto Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur der japanischen Regierung gefördert. Sie wurde auf dem 56th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (April 1988) vorgestellt; Abstract II, S. 1758. Wir sind Dr. Y. Ito und Dr. T. Hayashi sowie Herrn Y. Matsumoto (Kyoto Universität) für die Bestimmung der ee-Werte und deren Diskussion zu Dank verpflichtet.