

3: 0.09 g (0.5 mmol) Ferrocen, 0.06 g (0.25 mmol) I₂ und 0.25 g (0.5 mmol) SbI₃ werden nacheinander in 150 mL CH₃CN unter Erwärmung 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. Dehncke, *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 $P\bar{6}_3/mcm$ 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**

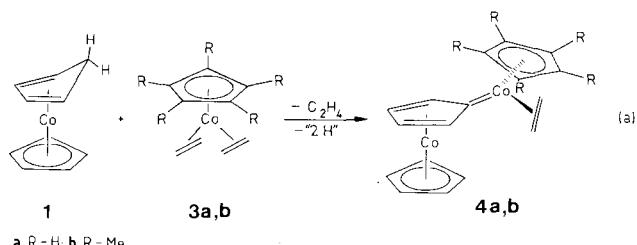
Von Hubert Wadeohl*, Wolfgang Galm und Hans Pritzkow

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 vinylische 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].

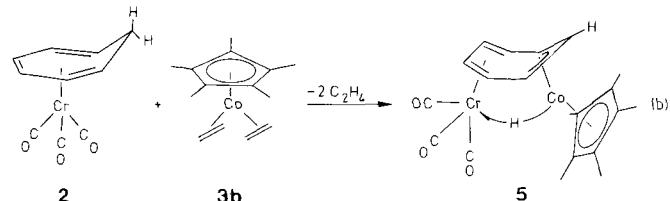
[*] Dr. H. Wadeohl, Dipl.-Chem. W. Galm, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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



a, R = H, b, R = Me

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



In einer Nebenreaktion wird $[Cp^*Co(CO)]_2$ ($Cp^* = \eta^5$ -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) $[Cp^*Co(CO)]_2$, und der Komplex 2 wird zurück erhalten.

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 koordiniert

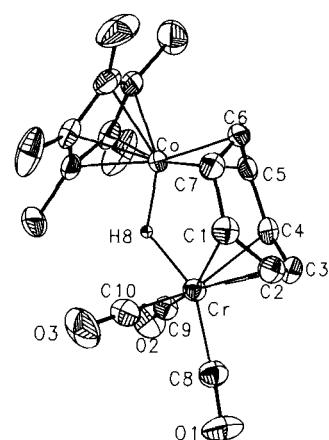


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Cr-Co 2.899(1), Cr-H8 1.69(2), Cr-C1/4 2.300(4), Cr-C2/3 2.166(3), Cr-C8 1.817(3), Cr-C9 1.841(3), Cr-C10 1.857(4), Co-H8 1.54(3), Co-C6 1.945(3), Co-C5/7 2.071(4), Co-C(Cp*) 2.052(4)–2.089(3), 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($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{M}'$ -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($\mu\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{M}'$ -Struktur war es unseres Wissens bisher bei *syn*-M($\mu\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{M}'$ -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 ($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{-Struktur}$ 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($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$] **6**^[13a] vorliegt. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wie in **5** in den Komplexen [Cp(CO)₂Mo($\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{]} und [(CO)₃Co($\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{]} ($\Delta\delta \approx 1.5$) wurde auf die Wannenkonformation des C₇H₇-Rings zurückgeführt^[14]. Für *syn*-M($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{M}'$ -Komplexe wie **5** ist eine analoge Erklärung denkbar. Allerdings liegen in zahlreichen Verbindungen die gemittelten ¹H-NMR-Verschiebungen fluktuierender $\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3$ -Cycloheptatrienyl-Liganden mit ähnlicher Faltung ($\delta(\text{C}_7\text{H}_7)_{\text{gem}} \approx 4.2$ bis 3.5^[10, 11]) bei deutlich tieferem Feld als in **5** ($\delta(\text{C}_7\text{H}_7)_{\text{gem}} = 2.92$).$$

In der Literatur^[10b] werden die unterschiedlichen Rotationsenergiebarrieren für *anti*- und *syn*-M($\mu\text{-1-4-}\eta^4\text{:5-7-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{M}'$ -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)($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{[Fe(CO)}_2\text{]}_2\text{]}^θ^[10a] und 1.45 Å bzw. 22 und 24° in *syn*-[(CO)₂Rh($\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{)}\text{Fe(CO)}_3\text{]}^[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 Petrol-ether 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)₃] isoliert werden. – **5**: IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1957.5$ (vs), 1878 (vs) cm^{–1}. ¹H-NMR (200.1 MHz, [D₆]Toluol): $T = 350$ K: $\delta = 2.92$ (s, 7 H, C₇H₇), 1.54 (s, 15 H, Cp*), –10.18 (s, 1 H, Brücken-H); $T = 200$ K:

$\delta = 4.07$ (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, [D₆]Toluol): $T = 300$ K: $\delta = 237.9$ (CO), 93.7 (C₅Mes), 68.2 (br, C₇H₇), 8.9 (C₅Mes); $T = 190$ K: $\delta = 238.2$ und 238.4 (CO), 93.2 (C₅Mes), 83.6, 66.6, 59.5, 56.5 (C₇H₇), 8.7 (C₅Mes). EI-MS (70 eV): m/z (%) 422 (9, M⁺), 394 (5, [M – CO]⁺), 366 (6, [M – 2 CO]⁺), 336 (92, [M – 3 CO – 2 H]⁺), 250 (27, [Cp*Co(CO)₃]⁺), 222 (18, [Cp*Co(CO)₃]⁺), 194 (100, [Cp*Co]⁺), 193 (10), 192 (60), 133 (36), 92 (35, [C₇H₈]⁺), 91 (80, [C₇H]⁺), 59 (16, Co⁺), 52 (38, Cr⁰). 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. Wadeohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 99 (1987) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 127; W. Galm, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1988.
- [6] *exo*-Alkylsubstituierte Derivate von **1** reagieren nicht.
- [7] Vermutlich eines der 16-VE-Teilchen [(η⁵-Cp*)Co(C₂H₄)] oder [(η³-Cp*)Co(C₂H₄)].
- [8] **5**: Triklin, Raumgruppe *P1*, $a = 8.463(2)$, $b = 9.656(3)$, $c = 12.586(3)$ Å, $\alpha = 71.67(2)$, $\beta = 83.53(2)$, $\gamma = 73.84(2)$ °, $V = 937.4$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 14.6$ cm^{–1}, Stoe/Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-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, $R_F = 0.036$, $R_w = 0.023$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 443, 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. 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. Vasudevanurthy, 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 Tamari*, 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. Tamari, 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) vorge stellt; 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.