

- Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176; b) Umfassende Übersicht: D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119 bzw. **1990**, *29*, 138; c) C. J. Hawker, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638; d) H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamuno, *ibid.* **1990**, *112*, 7077.
- [4] a) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493; b) S. Denti, S. Campagna, M. Serroni, V. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- [5] a) M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2379; *J. Organomet. Chem. Libr.* **1976**, *1*, 361; *Annu. N.Y. Acad. Sci.* **1977**, *295*, 36; b) G. Jaouen, *ibid.* **1977**, *295*, 29; c) V. N. Kundig, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1855; d) V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, *56*, 682; e) M. Brookhardt, A. Lukacs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4161; f) D. M. La Brush, D. Eymann, N. C. Baenziger, L. M. Mallis, *Organometallics* **1991**, *10*, 1026; g) K. Kirchner, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7039.
- [6] a) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1967**, *175*, 301; b) J. F. Helling, W. A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *168*, 87; c) C. C. Lee, U. S. Gill, M. Iqbal, C. I. Azogu, R. G. Sutherland, *ibid.* **1982**, *231*, 151.
- [7] a) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 377; b) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47; c) D. Astruc in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1987**, S. 625–731.
- [8] a) R. J. Card, W. S. Trahanovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2897; b) J. W. Johnson, P. M. Treichel, *ibid.* **1976**, *98*, 688; *ibid.* **1977**, *99*, 1427; c) C. C. Lee, B. R. Steele, K. J. Demchuk, R. G. Sutherland, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 946; *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 411.
- [9] a) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5445; b) J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *ibid.* **1982**, *104*, 7549; c) F. Moulines, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1347; d) F. Moulines, B. Gloaguen, D. Astruc, *ibid.* **1992**, *104*, 452 bzw. **1992**, *31*, 458; e) J.-L. Fillaut, R. Boese, D. Astruc, *Synlett* **1992**, 55.
- [10] a) 2: ¹H-NMR (250 MHz, CD₃COCD₃, TMS) δ = 6.4 (d, arom. H, 5H), 5.93 (m, Allyl-CH, 3H), 5.26 (d, Allyl-CH₂, 6H), 5.10 (s, C₆H₅, 5H), 2.65 (d, CH₂, 6H); ¹³C-NMR (62.38 MHz, CD₃COCD₃) δ = 134.22 (Allyl-CH), 120.05 (Allyl-CH₂), 116 (quart. arom. C), 88.29, 87.93, 86.17 (arom. CH), 77.56 (C₆H₅), 44.1 (quart. aliph. C), 42.91 (CH₂); korrekte C,H,Fe-Analyse; b) 4: ¹H-NMR (250 MHz, CD₃COCD₃, TMS) δ = 6.30 (s, komplexiertes arom. CH, 3H), 5.99–5.86 (m, Allyl-CH, 9H), [5.32–5.19 (m, Allyl-CH₂, 18H), 5.24 (s, Cp, 5H)], 2.75 (d, CH₂, 18H); ¹³C-NMR (62.38 MHz, CD₃COCD₃) δ = 134.52 (Allyl-CH), 120.04 (Allyl-CH₂), 113.90 (komplexiertes quart. arom. C), 81.90 (komplexiertes arom. CH), 77.67 (Cp), 44.55 (quart. aliph. C), 43.12 (CH₂); korrekte C,H,Fe-Analyse; c) 5: ¹H-NMR (250 MHz, CD₃COCD₃, TMS) δ = 7.19 (s, C₆H₅, 3H), 5.53–5.69 (m, CH=CH₂, 9H), 4.96–5.05 (m, CH=CH₂, 18H), 2.52 (d, CH₂, 18H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃) δ = 62.38 MHz δ = 42.43 (CH₂), 44.30 (quart. Benzyl-C), 117.79 (CH=CH₂), 123.5 (CH=CH₂), 135.58 (arom. CH), 145.21 (quart. arom. C); korrekte C,H-Analyse; d) 6: ¹H-NMR (D₂O, 250 MHz, TMS) δ = 7.22 (s, C₆H₅, 3H), 3.52 (t, CH₂OH, 18H), 1.75 (m, CH₂-CH₂OH, 18H), 1.34 (m, CH₂-C, 18H); ¹³C-NMR (D₂O, 62.38 MHz) δ = 27.47 (CH₂-CH₂OH), 34.35 (CH₂-C), 43.79 (quart. Benzyl-C), 63.84 (CH₂OH), 123.59 (arom. CH), 147.47 (quart. arom. C); korrekte C,H,O-Analyse; e) 7: ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 250 MHz, TMS) δ = 7.51 (s, C₆H₅, 3H), 6.11 (s, C₆H₅, komplexiertes arom. H, 36H), 5.01 (s, Cp, 45H), 4.21 (m, CH₂O, 18H), 2.37 (s, CH₂, 27H), 2.09 (m, CH₂-CH₂O, 18H), 1.76 (m, C-CH₂, 18H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 62.9 MHz) δ = 147.00 (quart. C von C₆H₅), 134.14 (komplexiertes quart. arom. C von C-O), 123.43 (arom. CH von C₆H₅), 100.38 (komplexiertes quart. arom. C von C-CH₂), 87.59 (komplexiertes arom. CH nahe O), 77.76 (C₆H₅), 74.57 (komplexiertes arom. CH nahe CH₃), 71.21 (komplexiertes CH₂O), 43.84 (quart. aliph. C), 34.13, 24.39 (CH₃), 19.81 (komplexiertes CH₃); korrekte C,H,P-Analyse.
- [11] a) T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1986; b) D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 417.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **5**: Kristallabmessungen: 0.41 × 0.36 × 0.29 mm³, Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, T = 110 K, Bestimmung der Elementarzelle nach 50 zentrierten Reflexen, a = 8.306(1), b = 17.419(2), c = 21.224(3) Å, α = 90, β = 97.68(1), γ = 90°, V = 304.32(5) Å³, Z = 4, ρ_{calc} = 1.029 g cm⁻³, μ = 0.06 mm⁻¹, Raumgruppe P2₁/c, 4059 gemessene Reflexe (2θ_{max} = 46°), davon 3012 beobachtet [F₀ > 4σ(F)], Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für F mit 336 Parametern, Reitermodell für Wasserstoffatome, gemeinsame isotrope U-Werte für die Atome jeder Gruppe und isotrope U-Werte für die fehlgeordneten Atome C23a, C23b, C35a und C35b (SOF jeweils 0.5), R = 0.060, R_w = 0.063, w⁻¹ = σ²(F₀) + 0.0004 F₀². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57238, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York, **1975**, S. 52.

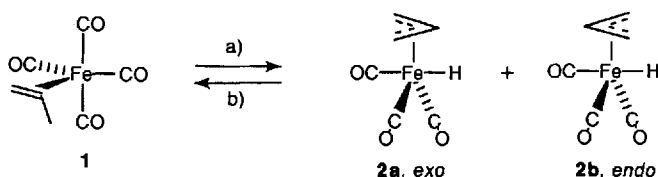
- [14] Die erste Arylmethylierung von Alkoholen durch [FcCp(η⁶-C₆H₅Cl)]⁺: Lit. [6a]. Dort wurde für mehrere Stunden in Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Zur effektiven Arylmethylierung der neun Arme ohne Dekomplexierung mußten viel mildere Bedingungen gesucht werden.
- [15] a) A. N. Nesmeyanov, L. I. Denisovitch, S. P. Gubin, N. A. Vol'kenau, F. I. Sirotkina, I. N. Bolesova, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 169; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1.
- [16] *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems* (Hrsg.: J.-R. Bolton, V. Mataga, G. Me Lendon), *Adv. Chem. Ser.* **228**, ACS Washington, DC, **1991**.
- [17] a) Zur Bestimmung der Zahl der Elektronen n_p, die am Redoxprozeß beteiligt sind, wurde folgende Gleichung [17b] verwendet:
- $$n_p = \frac{I_p/c_p}{I_m/c_m} \left(\frac{M_p}{M_m} \right)^{0.275}$$
- wobei I, c und M die Intensität, die Konzentration bzw. die Molmasse bedeuten; die Indizes p und m beziehen sich auf 7 bzw. Ferrocen; b) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [18] a) F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 376; b) T. W. Smith, J. E. Kuder, D. Wychick, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2433.

Struktur und Reaktivität von [HFe(CO)₃(η³-C₃H₅)]⁺

Von Terence M. Barnhart, James De Felippis und Robert J. McMahon*

η³-Allyl(hydrido)übergangsmetall-Komplexe wurden erstmals 1962 von Pettit et al.^[1] und Manuel^[2] als Schlüsselintermediate bei der Fe(CO)₅-katalysierten Alkenisomerisierung vorgeschlagen. Trotz anhaltenden Interesses am Mechanismus dieses wichtigen Prozesses^[3] hat die äußerst hohe Reaktivität von η³-Allyl(hydrido)-Komplexen von Übergangsmetallen der ersten Reihe die direkte Charakterisierung katalytisch wichtiger Spezies in Lösung verhindert^[4]. Wir berichten hier über die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung des hochreaktiven Komplexes [HFe(CO)₃(η³-CH₂CHCH₂)] **2** in [D₁₄]Methylcyclohexan bei 160 K. Wir konnten somit erstmals einen katalytisch wichtigen η³-Allyl(hydrido)-Komplex in Lösung beobachten, wodurch weiterführende Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der Alkenisomerisierung möglich werden.

Durch Photolyse (λ > 280 nm) von **1** in glasartig erstarrtem [D₁₄]Methylcyclohexan wird Komplex **2**^[5] gebildet, der beim Erwärmen des Glases über seinen Schmelzpunkt hinaus (ca. 140 K) stabil ist. Bei 160 K zeigt die photolytierte Probe vier neue ¹H-NMR-Signale (δ = 5.19, 2.56, 1.80, –12.20, Integrationsverhältnis 1:2:2:1) und ein fünftes, nur wenig intensives Signal (δ = –12.0) (Abb. 1). Wir ordnen die vier intensiven Signale einem pseudooktaedrischen π-Al-



Schema 1. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) hv, –CO, [D₁₄]Methylcyclohexan, 77 K; b) +CO, [D₁₄]Methylcyclohexan, T > 170 K. **2a** ist das Hauptprodukt der Hinreaktion.

[*] Prof. R. J. McMahon, T. M. Barnhart, Dr. J. De Felippis
Department of Chemistry
University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Telefax: Int. + 608/262-0381

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den Firmen 3M, Rohm, Haas und DuPont gefördert. Prof. C. R. Landis, Prof. C. P. Casey und Prof. M. Brookhart danken wir für hilfreiche Diskussionen.

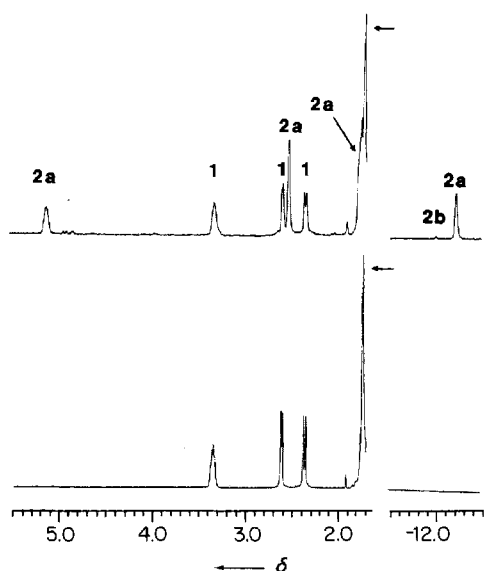
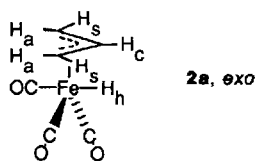


Abb. 1. Unten: ^1H -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan bei 160 K vor der Bestrahlung. Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **2a**, erhalten durch Photolyse von **1** ($\lambda > 280 \text{ nm}$, 1 h). Die schwachen Signale bei $\delta \approx 5.0$ sind freiem Propen, die mit Pfeil gekennzeichneten starken Signale $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan zuzuordnen.

lylhydriden^[4]. Das Signal bei hohem Feld ($\delta = -12.2$) ist für einen terminalen Hydridoliganden H_h charakteristisch. Chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Integrationsverhältnis der restlichen Signale sind in Einklang mit einem symmetrischen η^3 -Allylliganden^[6–8]. Das Signal des zentralen Protons H_c des Allylliganden ($\delta = 5.19$, m, 1H) wird durch die Kopplung mit den *syn*- und *anti*-Protonen zu einem verbreiterten Multipllett aufgespalten und ist am stärksten tieffeldverschoben. Die *syn*-Protonen H_s ($\delta = 2.56$, d, 2H, $J = 5 \text{ Hz}$) treten bei höherem Feld in Resonanz als H_c ; die *cis*-Kopplungskonstante $J_{\text{H}_c, \text{H}_s}$ ist erwartungsgemäß klein. Die *anti*-Protonen H_a ($\delta = 1.8$, 2H) sind noch stärker hochfeldverschoben^[9]. Das COSY-Spektrum weist kleine Kopplungskonstanten ($J < 5 \text{ Hz}$) für die Kopplungen zwischen den Allylprotonen und dem Hydridoligand H_h auf^[4]. Diese Kopplungen konnten im eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum nicht aufgelöst werden^[7]. Das Auftreten zweier unterschiedlicher Carbonylresonanzsignale für **2** im ^{13}C -NMR-Spektrum legt nahe, daß der bezüglich des H_h -Liganden *trans*-ständige CO-Ligand ($\delta = 212.2$, $^2J_{\text{C,H}} = 18 \text{ Hz}$) und die *cis*-ständigen CO-Liganden ($\delta = 210.2$, $^2J_{\text{C,H}} = 12 \text{ Hz}$) auf der NMR-Zeitskala nicht rasch austauschen.

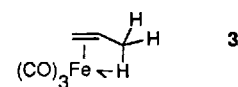
Zu Komplex **2** analoge pseudooktaedrische π -Allyl(halogeno)-Komplexe zeigen Strukturisomerie, wobei sich die Isomere in ihrer relativen Anordnung des Allylliganden bezüglich der M-X-Bindung unterscheiden^[6]. Diese Isomere werden durch die Rotation des Allylliganden ineinander überführt. Dieser Vorgang ist jedoch auf der NMR-Zeitskala bei 298 K langsam^[6], so daß die Strukturisomere leicht ^1H -NMR-spektroskopisch zu unterscheiden sind. Wir gehen davon aus, daß die Signale der Strukturisomere von **2** bei 160 K aufgelöst sind. Das zusätzliche Signal bei $\delta = -12.0$ ordnen wir vorläufig dem Isomer **2b** zu, obwohl wir die Signale für dessen Allylliganden nicht beobachten können. Das Integra-



tionsverhältnis der H_h -Signale bei $\delta = -12.0$ und -12.2 beträgt $1 : > 20$. Wir wissen nicht, ob dieses Verhältnis der Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht.

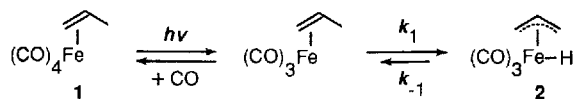
Die Strukturzuordnung des überwiegend gebildeten Isomers von **2** erfolgt mit Hilfe des ^1H - ^1H -NOE-Effekts. Wir benutzen die Landis-Methode, um die NOE-Intensitäten für die *exo*- und *endo*-Isomere vorherzusagen^[10]. Die berechneten NOE-Intensitäten für die Wechselwirkungen zwischen H_h und jedem der Allylprotonen des *exo*-Isomers sind in etwa vergleichbar. Beim *endo*-Isomer ist die berechnete NOE-Intensität der Wechselwirkung zwischen H_h und H_a um eine Größenordnung höher als die NOE-Intensitäten der Wechselwirkungen zwischen H_h und H_c oder H_s . Das gemessene ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum zeigt Kreuzpeaks zwischen H_h und jedem der Allylprotonen mit gleicher Intensität. Die Berechnungen ermöglichen somit, *exo*-**2a** als Hauptprodukt der Photolyse zu identifizieren^[11].

^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind nicht mit Strukturen von Komplexen mit agostischen Wechselwirkungen vereinbar^[12]. Die olefinischen Resonanzsignale einer agostischen Struktur wie **3** mit starrer oder rotierender Methylgruppe müßten im ^1H -NMR-Spektrum ein Integrationsverhältnis von $1 : 1 : 1$ aufweisen. Da unser Produkt ein $1 : 2 : 2$ -Verhältnis



für die olefinischen Signale zeigt, kann eine solche Struktur ausgeschlossen werden. Eine schnelle, reversible 1,3-Wasserstoffwanderung in **3** bei gleichzeitiger Rotation der C-C-Bindungen würde zu fünf äquivalenten terminalen Wasserstoffatomen führen. Dieser Prozeß ist mit dem beobachteten ^1H -NMR-Spektrum unvereinbar. Eine schnelle, reversible 1,3-Wasserstoffwanderung in **3** ohne begleitende C-C-Bindungsrotation würde jedoch mit dem beobachteten ^1H -NMR-Spektrum übereinstimmen. Für diesen Fall sollte das gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum eine kleine $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung von 60–90 Hz zeigen^[12]. Das gemessene gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum weist eine übliche olefinische $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung (170 Hz), aber keine $^2J_{\text{C,H}}$ -Kopplung auf. Diese Beobachtungen schließen eine fluktuierende agostische Struktur aus und sind mit einem η^3 -Allyl(hydrido)-Komplex in Einklang.

Der Hydridokomplex **2** ist außerordentlich reaktiv. Werden Proben von **2** auf Temperaturen über 170 K erwärmt, tritt die Rückreaktion mit CO zum Propenkomplex **1** ($t_{1/2} = 25 \text{ min}$ bei 169 K) ein. Entfernt man CO durch Ent-



gasen (Einfrieren, Evakuieren, Auftauen), bleibt **2a** bis zu Temperaturen von ca. 185 K stabil; bei höherer Temperatur reagiert **2a** zu einem nicht identifizierten Produkt. Aus dem CO-Abfangexperiment kann für k_{-1} ein unterer Grenzwert von $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 169 K, aus der fehlenden Linienverbreiterung im NMR-Spektrum bei 185 K ein oberer Grenzwert von etwa 10 s^{-1} abgeschätzt werden. Diese Grenzwerte belegen, daß die Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger für die Hydridwanderung 9–12 kcal mol $^{-1}$ betragen muß.

Experimentelles

Eine entgaste Lösung von **1**[13], (ca. 20 mM in $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan) in einem abgeschmolzenen 5 mm-NMR-Röhrchen wurde in flüssigen Stickstoff in einem Pyrex-Dewar eingetaucht, photolysiert ($\lambda > 250 \text{ nm}$, 1 h, 300 W-Xe-

Lichtbogenlampe) und in den vorgekühlten Probenraum (160 K) eines Bruker-AM-500-NMR-Spektrometers eingeführt. Man beginnt mit der Datensammlung nach Einstellen des thermischen Gleichgewichts bei 160 K. (Achtung: Es ist entscheidend, **1** im Glaszustand zu photolysieren; die Photolyse von **1** in Lösung führt zu dimeren Produkten.)

Eingegangen am 24. Oktober 1992 [Z 5646]

- [1] G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4591–4592.
- [2] T. A. Manuel, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3941–3945.
- [3] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**; b) A. J. Deeming in [3a], Vol. 4, Kap. 31.3; B. R. James in [3a], Vol. 8, Kap. 51.
- [4] Einige η^3 -Allyl(hydrido)-Komplexe von Übergangsmetallen der 2. und 3. Reihe sind weniger reaktiv, so daß sie spektroskopisch und/oder kristallographisch charakterisiert werden konnten. Weiterführende Literatur siehe: W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4246–4262; J.-M. Zhuang, D. Sutton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1516–1527. Eine frühe Arbeit über einen η^3 -Allyl(hydrido)nickel-Komplex wurde nicht weiterverfolgt: H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 736–737.
- [5] Y.-M. Wu, J. G. Bentsen, C. G. Brinkley, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 530–540; T. M. Barnhart, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5434–5435.
- [6] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Fe-Organische Verbindungen*, Vol. B5, S. 31–67; A. N. Nesmeyanov, Y. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 395–403; J. W. Faller, M. A. Adams, *ibid.* **1979**, *170*, 71–80; Y.-M. Wu, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1988**, *7*, 1839–1845; M. Brookhart, J. Yoon, S. K. Noh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4117–4118.
- [7] Daß wir keine kleinen Kopplungskonstanten beobachten konnten, ist auf geringe Mengen an paramagnetischen Verunreinigungen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)]$ zurückzuführen.
- [8] Wir schließen das *mer*-Isomer von **2** als mögliche Struktur aus, da dieses fünf nicht äquivalente Allylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum zeigen würde. Basierend auf der geringen Übereinstimmung des beobachteten ^1H -NMR-Spektrums mit dem von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)]$ [4], schließen wir $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)]$ als mögliche Struktur aus.
- [9] Obwohl dieses Resonanzsignal eine Schulter eines intensiven Solvenssignals ist, können wir es aufgrund der 1-D- und 2-D-COSY- und -NOESY-Spektren zuverlässig H_α zuordnen. Die relative Intensität des Signals von H_α wurde durch Integration der Differenzspektren bestimmt.
- [10] C. Landis, V. S. Allured, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9493–9499. Während Vorzeichen und Größe von NOE-Intensitäten stark von der Korrelationszeit abhängen, ist dies für die relativen Intensitäten nicht der Fall.
- [11] Spektroskopiedaten für *exo-2a*: ^1H -NMR ($[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 160 K): δ = –12.20 (br, s, 1 H), 1.80 (2 H), 2.56 (d, 2 H, J = 5 Hz), 5.19 (m, 1 H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 160 K): δ = 44.2 (t, $J(\text{C,H})$ = 170 Hz), 87.6 (d, $J(\text{C,H})$ = 163 Hz), 210.7 (d, $J(\text{C,H})$ = 12 Hz), 212.2 (d, $J(\text{C,H})$ = 18 Hz).
- [12] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1–124.
- [13] H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1588–1594. ^1H -NMR ($[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan, 160 K): δ = 3.37 (m, 1 H), 2.63 (d, 1 H, J = 7.3 Hz), 2.38 (d, 1 H, J = 12.3 Hz), 1.78 (d, 3 H, J = 4.4 Hz); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 240 K): δ = 24, 41, 57, 212.

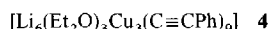
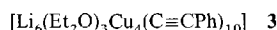
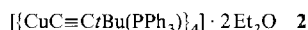
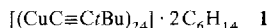
Neuartige Alkynylkupfer(I)-Komplexe und Lithiumalkynylcuprate**

Von Falk Olbrich, Jürgen Kopf und Erwin Weiss*

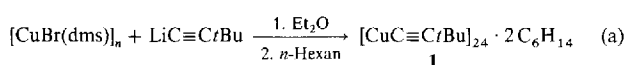
Alkynylkupfer(I)-Verbindungen^[1, 2] können basenfrei, basenstabilisiert durch Neutralliganden wie Amine und Phosphane oder als Alkynylcuprate wie $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)(\text{CuPh}_2)\}_2]$ ^[3] vorkommen. Strukturell charakterisiert sind polymere Phenylethynylkupfer(I) $[\text{CuC}\equiv\text{CPh}]_n$ ^[4], stabilisierte Verbindungen wie $[\{\text{CuC}\equiv\text{CPh}(\text{PR}_3)\}_4]$ und die kürzlich von uns untersuchten Addukte mit 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-

4-cycloheptin (TMTCH) $[(\text{CuC}\equiv\text{CtBu})_4(\eta^2\text{-tmtch})_2]$ und $[\{\text{CuC}\equiv\text{CPh}(\eta^2\text{-tmtch})\}_2]$ ^[5]. Strukturdaten von Alkali-metallalkynylcupraten sind bisher nicht bekannt.

Wir berichten über die ungewöhnliche Stapelstruktur des aus 24 Einheiten bestehenden *tert*-Butylethynylkupfer(I)-Komplexes **1**, über das durch Triphenylphosphan stabilisierte Tetramer **2** sowie über erste Untersuchungen an den Lithiumalkynylcupraten **3** und **4**. Röntgenstrukturanalysen belegen die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der Alkynylliganden.



Der Cu^{I} -Komplex **1** wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften^[6] aus Kupfer(I)-bromiddimethylsulfid (dms = Dimethylsulfid)^[7] und $\text{LiC}\equiv\text{CtBu}$ gemäß Gleichung (a) in 18 % Ausbeute synthetisiert.



Eine Kristallstrukturanalyse von **1**^[8, 9] ergab eine für Cu-Komplexe ungewöhnliche Stapelstruktur (Abb. 1), ein Aggregat aus 24 $\text{CuC}\equiv\text{CtBu}$ -Einheiten. An ein zentrales, verzerrtes Cu_6 -Oktaeder (Cu1-Cu3 und Cu1'-Cu3' , Inversionszentrum im Mittelpunkt) sind an zwei gegenüber liegenden Seiten $\text{CuC}\equiv\text{CtBu}$ -Moleküle angelagert. Die am

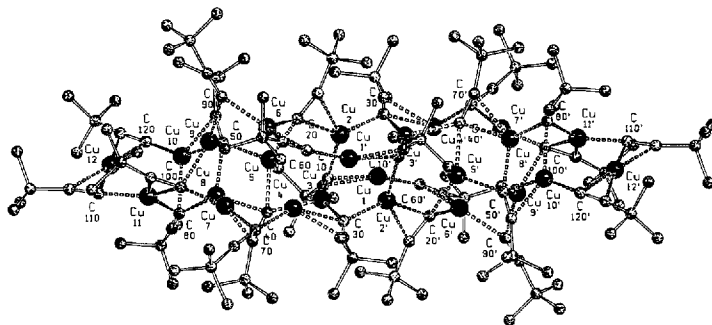


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Einige Abstände [pm]: $\mu_4\text{-}\eta^2$: Cu5–C50 215.3(4), Cu8–C50 206.6(4), Cu9–C50 220.5(5), Cu10–C50 209.0(4), Cu10–C51 208.9(4).

äußeren Rand des Aggregats positionierten Cu-Atome Cu12 und Cu12' sind linear von zwei η^2 -gebundenen $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ -Liganden koordiniert. Alle anderen $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ -Liganden sind verbrückend und weisen vielfältige Koordinationsstypen auf: $\mu_2\text{-}\eta^1$, $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\mu_3\text{-}\eta^1$ und $\mu_3\text{-}\eta^2$. Darüber hinaus wird der neuartige $\mu_4\text{-}\eta^2$ -Koordinationsmodus beobachtet: das Alkynyl-Anion C50–C55 koordiniert vier unterschiedliche Cu-Atome (Abstände Cu–C50 207–220 pm), und zusätzlich tritt eines der Cu-Atome mit dem C_β -Atom des Liganden (C51) in Wechselwirkung. Man findet sehr unterschiedliche $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstände von 247–342 pm. Die Cu–C-Bindungen sind 190–257 pm lang (vgl. $[\text{CuC}\equiv\text{CPh}]_n$: $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 242–247, Cu–C 198–213 pm). Ähnliche Stapelstrukturen mit unterschiedlichen Assoziationsgraden wurden bei $[\text{Li}_{12}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_{12}(\text{thf})_4]$ ^[10], $[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{tmeda})_4]$ und $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4]$ (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin)^[11] beobachtet.

* Prof. Dr. E. Weiss, Dr. F. Olbrich, Priv.-Doz. Dr. J. Kopf
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

** Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 48. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 47. Mitteilung: S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 293.