

Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren in D_2O für die Umwandlungsreaktion von **2** nach **1**. Spektrum A: reines **2**; Spektrum B: **2** mit einem Äquivalent Uranyl Nitrat nach 18 h; Spektrum C: die gleiche Lösung nach 5 d; Spektrum D: **1** in D_2O .

in **2** lassen sich quantitativ gegen UO_2^{2+} -Ionen austauschen, wobei **1** entsteht. Somit ist mit diesem einfach zu synthetisierenden und chemisch stabilen Liganden eine neue Möglichkeit zur selektiven Komplexierung von Actinoiden gegeben.

Eingegangen am 23. April 1996 [Z 9063]

Stichworte: Kronenether • Metallakronenether • Supramolekulare Chemie • Uranverbindungen

- [1] a) K. N. Raymond, W. L. Smith, F. L. Weitl, P. W. Durbin, S. Jones, K. Abudari, S. R. Sofen, S. R. Cooper in *Lanthanoide und Actinoide Chemistry and Spectroscopy* (Hrsg.: N. M. Edelstein) (ACS Symp. Ser. **1980**, 131, 143); b) K. N. Raymond, G. E. Freeman, M. J. Kappel, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 94, 193.
- [2] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89; b) D. J. Cram, *ibid.* **1986**, 98, 1041 bzw. **1986**, 25, 1039.
- [3] a) I. Tabushi, A. Yoshizawa, H. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4585; b) R. L. Lintvedt, W. E. Lynch, J. K. Zehetmair, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3009–3013; c) D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 69–90.
- [4] a) T. S. Franczyk, K. R. Czerwinski, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8138; b) M. Brighli, P. Fux, J. Lagrange, P. Lagrange, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 80; c) A. Gül, Ö. Bekároglu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2537; d) S. Can, Ö. Bekároglu, *ibid.* **1988**, 2831.
- [5] D. M. Roundhill, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 571–574.
- [6] a) D. M. Rudovich, W. Stauthamer, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, S. Harkeima, D. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9671; b) A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, 113, 4690; c) J. L. Sessler, T. Mody, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 529.
- [7] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7258; b) M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1993**, 115, 5857; c) B. R. Gibney, H. Wang, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, im Druck; d) M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1991**, 30, 878; e) A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1995**, 34, 2271; f) V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. P. Gibney, J. Bodwin, J. W. Kampf, H. Wang, *Prog. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, Jr., V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [9] B. R. Gibney, A. J. Stemmler, S. Pilotek, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 6008; b) V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 171; c) M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606.
- [10] B. R. Gibney, J. W. Kampf, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4840.

- [11] D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **1994**, 13, 1379–1391.
- [12] Diese [15]-Metallakrone-**5** wurde aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.40 g, 2 mmol) und Picolinohydroxamsäure (2.7 g, 2 mmol), in DMF gelöst, durch Zugabe von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ hergestellt. **1** wurde durch Dampfdiffusion in 69% Ausbeute aus Ether kristallisiert. Durch Zugabe von 2.5 mmol Calciumnitrat zu einer Lösung von Kupfer(II)-acetat (0.40 g, 2 mmol) und Picolinohydroxamsäure (2.7 g, 2 mmol), in DMF gelöst, wurde **2** synthetisiert. Eine Lösung des braunen Niederschlag in Methanol oder Wasser ist grün.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von Produkt **1**: $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{Cu}_5\text{N}_7\text{O}_{23}\text{U}$, $M_r = 1757.79$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 11.910(2)$, $b = 15.585(2)$, $c = 17.813(3)$ Å, $\alpha = 85.780(10)^\circ$, $\beta = 70.490(10)^\circ$, $\gamma = 71.980(10)^\circ$; $V = 2962.1(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.971 \text{ g cm}^{-3}$, $2.55^\circ < \theta < 24.99^\circ$, Kristallabmessungen $0.18 \times 0.12 \times 0.10$ mm, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 45.80 \text{ cm}^{-1}$, $T = 178(2)$ K; Siemens-R3-m/v-Diffraktometer, mit einer LT-2-Tiefteereinheit. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL PLUS und SHELXL-93 an einer VAX-Station 3500 verfeinert; gemessen wurden 10421 Reflexe, 832 Parameter; Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ; $R1 = 0.0889$, $wR2 = 0.0742$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfiguren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-123“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

Synthese und Charakterisierung des stabilen Dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Radikals $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^\bullet$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$)*

Helmut Sitzmann*, Thomas Dezember, Wolfgang Kaim, Frank Baumann, Dietmar Stalke, Joerg Kärcher, Elmar Dormann, Hubert Winter, Christoph Wachter und Marc Kelemen

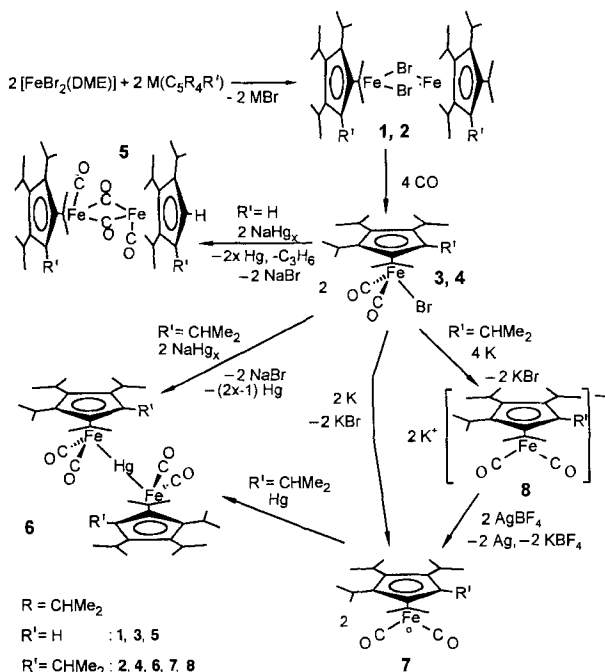
Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit Jahren kennt man thermisch labile Cyclopentadienyl-eisenhalogenid-Solvate des Typs $[\text{CpFe}(\text{X})(\text{THF})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), welche in Lösung unter milden Bedingungen hergestellt werden können. Als reaktive Zwischenstufen sind sie z.B. für die Herstellung von Tripeldecker-Sandwichkomplexen^[1], Ferrocenen mit unterschiedlichen Ringlängen^[2] und Halbsandwichkomplexen^[2a, 3] von Interesse^[2c]. Entfernt man die stabilisierenden Donorliganden, so zerfällt das verbleibende Cyclopentadienyleisen(II)-halogenid unter Dismutation, wie am Chelatkomplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2\text{Cl})]^{[4]}$ kürzlich gezeigt werden konnte. Wir berichten nun über die Charakterisierung von isolierbaren Cyclopentadienyleisen(II)-halogeniden und des Dicarbonyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)-Radikals.

[*] Dr. H. Sitzmann, Dipl.-Chem. T. Dezember
FB Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-2187
E-mail: sitsmann@rhrk.uni-kl.de
Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. F. Baumann
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Dipl.-Chem. J. Kärcher
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Prof. Dr. E. Dormann, Dipl.-Phys. C. Wachter, Dr. H. Winter,
Dipl.-Phys. M. Kelemen
Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe

[**] High-spin-Cyclopentadienylkomplexe, 1. Mitteilung. H. S. dankt Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer, Kaiserslautern, für seine Unterstützung, Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Heidelberg, für die Aufnahme von Photoelektronenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Setzt man $[\text{FeBr}_2(\text{DME})]^{[2a]}$ in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent Tetra- $^{[5a]}$ oder Pentaisopropylcyclopentadienid $^{[5b]}$ um, so erhält man jeweils eine dunkelgrüne Reaktionslösung, deren Farbe sich beim Entfernen des Lösungsmittels aufhellt. Man isoliert kristalline, orangerote, extrem luftempfindliche Produkte, welche unter Schutzgas bei Raumtemperatur gelagert werden können (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Verbindungen 1–8.

Für die Komplexe 1 und 2 postulieren wir eine dimere Struktur mit verbrückenden Bromidliganden. Eine monomere Struktur ist wegen der geringen Zahl von nur 14 Valenzelektronen und der niedrigen Koordinationszahl des Fragmentes vom Typ $[\text{CpFeX}]$ sehr unwahrscheinlich, und höherkernige Komplexe kommen wegen der äußerst sperrigen Fünfringliganden kaum in Betracht. Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe 1 und 2 (siehe unten) stützen diese Hypothese (Pentamethylcyclopentadienylrutheniumchlorid ist tetramer und diamagnetisch $^{[6]}$). Das stärkste Argument liefern die analogen Cyclopentadienylhalogenide $[(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})\text{MX}]_2$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$, $\text{M} = \text{Co}^{[7a]}$, $\text{Ni}^{[7b]}$), für welche eine dimere Struktur mit verbrückenden Halogenidliganden durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. 1 und 2 sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wobei man in Acetonitril einen reversiblen Farbumschlag zu tiefem Violett, in Tetrahydrofuran zu dunklem Grün beobachtet. Diese Erscheinung ist vermutlich auf die Bildung der einkernigen Komplexe $[(\text{C}_5\text{R}_4\text{R}')\text{Fe}(\text{L})_2\text{Br}]$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$, $\text{R}' = \text{H}$, CHMe_2 , $\text{L} = \text{THF}$, MeCN) mit zwei locker koordinierten Donormolekülen zurückzuführen.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität von 1 im festen Zustand ergaben oberhalb 125 K eine gute Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz (Abb. 1). Das effektive magnetische Moment beträgt $5.15 \mu_B$ und entspricht einem für Cyclopentadienyleisen(II)-Komplexe ungewöhnlichen $^{[8]}$ High-spin- Fe^{2+} -Ion mit vier ungepaarten Elektronen und paralleler Spinkopplung der beiden $d^6\text{-Fe}^{2+}$ -Zentren innerhalb eines Dimers; der Wert der Weiss-Konstanten θ liegt bei 45.5 K. Die Auftragung der Größe χT (molare magnetische Suszeptibilität \times absolute Temperatur) gegen die absolute Temperatur

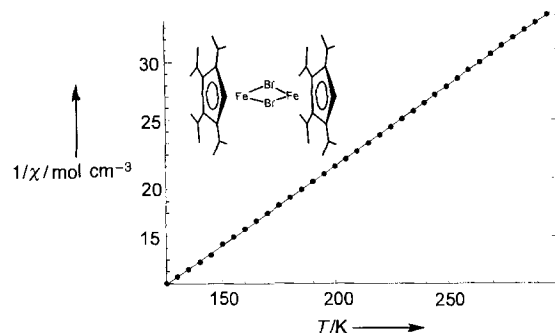


Abb. 1. Kehrwert der molaren magnetischen Suszeptibilität von 1 im festen Zustand als Funktion der absoluten Temperatur.

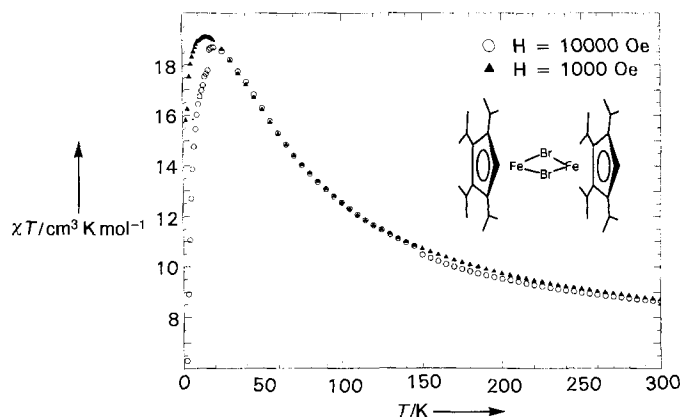


Abb. 2. Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der absoluten Temperatur als Funktion der absoluten Temperatur für Komplex 1.

(Abb. 2) zeigt einen starken Anstieg bei tiefen Temperaturen, erreicht in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke ein Maximum und fällt zu sehr tiefen Temperaturen wieder ab. Dieses Verhalten entspricht der parallelen Spinkopplung innerhalb der Dimere bei gleichzeitiger Abwesenheit einer magnetischen Fernordnung im Kristall.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 1 ist durch eine sehr starke Verbreiterung und temperaturabhängige Verschiebung der Resonanzsignale gekennzeichnet und erstreckt sich von $\delta = 102$ bis $\delta = -110.9$ (298 K, C_6D_6). Eine Zuordnung der Signale gelang nicht. Die Dimere 1 und 2 nehmen unter milden Bedingungen Kohlenmonoxid auf, wobei in hohen Ausbeuten die entsprechenden Bromo(dicarbonyl)eisen-Komplexe 3 bzw. 4 gebildet werden (Schema 1). Reduziert man das Tetraisopropylcyclopentadienyl-Derivat 3 mit Natriumamalgam, so erhält man das Dimer 5 mit einem Tetra- und einem Triisopropylcyclopentadienylliganden, entstanden durch regiospezifische Propen-Eliminierung (Schema 1).

Ein Präzedenzfall für die spontane Diversifizierung zweier alkylierter Cyclopentadienylliganden ist die selektive Bildung von $[(\text{C}_5\text{R}_4\text{H})(\text{C}_5\text{R}_3\text{H}_2)\text{BiCl}]$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$) aus BiCl_3 und zwei Äquivalenten Tetraisopropylcyclopentadienid, die mit einem Markierungsexperiment untersucht wurde $^{[9]}$. Daß 5 bei Raumtemperatur in Lösung keine Redistribution der beiden unterschiedlichen „Molekülhälften“ zeigt, läßt sich zumindest für einen Zeitraum im Stundenbereich dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnehmen (Abb. 3). Das ^1H -NMR-Spektrum von 5 zeigt zwei überlagerte Ring-CH-Signale, vier Septetts (davon zwei überlagert) und sieben Dubletts im Integralverhältnis 1:2:2:2:1:2:6:6:6:6:6:6:6; das sind für den Tetraisopropylcyclopentadienyl-Ring erwartungsgemäß ein Singulett für ein Ring-H-Atom, zwei Septetts gleicher Intensität für vier Methin-

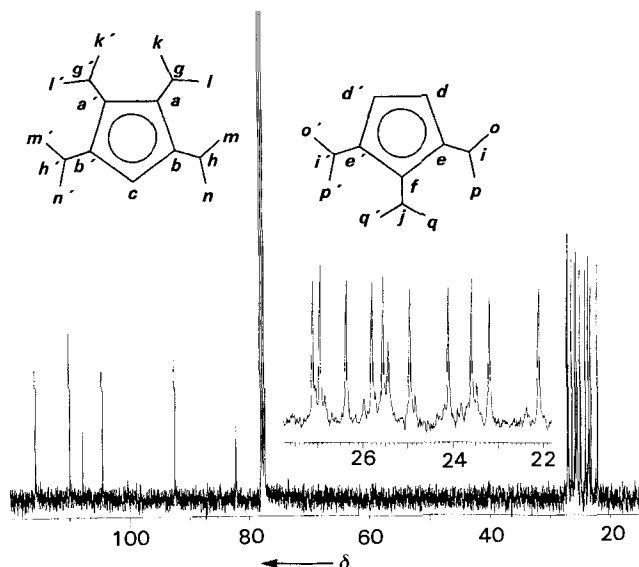


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** im Bereich der Alkyl-C- und Ring-C-Atome. Für die beiden unterschiedlichen Fünfringe von **5** erwartet man je drei Ring-C-Signale (a–c und d–f) im Intensitätsverhältnis 2:2:1, das entspricht genau den insgesamt sechs beobachteten Signalen zwischen $\delta = 80$ und $\delta = 120$. Für die Methin-C-Atome sind analog vier Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:2:1 zu erwarten (Positionen g–j). Die sieben Paare enantiotoper Methylgruppen (kk', ll', mm', nn', oo', pp', qq') entsprechen drei Paaren symmetrieäquivalenter Isopropylgruppen mit je zwei diastereotopen Methylpositionen (z.B. kl) und einer Isopropylgruppe mit zwei enantiotopen Methylpositionen (qq'). Man erwartet daher für die 14 Methylgruppen sieben Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:2:2:2:2:2. Für Methin- und Methyl-C-Atome findet man erwartungsgemäß elf Signale, von denen zehn je 2 C-Atome, das elfte jedoch ein C-Atom repräsentiert. Das intensivitätsstärkste Signal stammt vom Lösungsmittel CDCl_3 .

H-Atome zweier Paare von Isopropylgruppen und vier intensitätsgleiche Dubletts für insgesamt acht CH_3 -Gruppen, da jedes Paar symmetrieäquivalenter Isopropylgruppen über zwei diastereotopie Methylpositionen verfügt. Auf den Triisopropylcyclopentadienyl-Liganden entfallen dann ein Singulett für zwei Ring-H-Atome, zwei Septetts (1:2) für drei Methin-H-Atome, zwei Dubletts (6:6) für die diastereotopen Methylpositionen der beiden symmetrieäquivalenten Isopropylgruppen und ein weiteres Dublett für die beiden enantiotopen Methylgruppen der verbleibenden Isopropylgruppe (vgl. Abb. 3; zum Nachweis diastereotoper Methylpositionen bei Isopropylcyclopentadienyl-Liganden am Eisen durch selektive Entkopplungsexperimente siehe [5a]).

Im Unterschied dazu ergibt die Reduktion von **4** mit Natriumamalgam lediglich die Quecksilberverbindung **6** (Schema 1)^[10]. Durch Reduktion von **4** mit zwei Äquivalenten Kalium zum Kaliumsalz von Dicarboxyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)-ferrat(0) **8** und anschließende Oxidation mit einem Äquivalent Silbertetrafluoroborat oder durch Reduktion von **4** mit einem Äquivalent Kalium erhält man eine dunkelgrüne Lösung ohne IR-Absorption im Brücken-CO-Bereich. Die gefundenen Signale entsprechen den aus Bestrahlungsexperimenten bekannten IR-Banden des instabilen Dicarboxyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Radikals^[11] und beweisen, daß das Dicarboxyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen-Radikal **7** in Lösung praktisch nicht dimerisiert (Schema 1). Eine Messung der magnetischen Suszeptibilität in Lösung nach der Methode von Evans^[12] ergab ein magnetisches Moment von 1.7 Bohrschen Magnetonen. ESR-Spektren stützen die zuvor genannten Befunde. Auch in einer eingefrorenen Toluol-Lösung liegt **7** monomer vor ($g_{\perp} = 2.1215$; $g_{\parallel} = 2.1534$). Das kürzlich untersuchte Pentaphenylcyclopentadienyl-Derivat zeigt neben den IR-Ban-

den des Dimers zwei intensitätsschwache Absorptionen für das monomere Radikal, welches sich jedoch ESR-spektroskopisch nicht nachweisen ließ^[13]. Im Photoelektronenspektrum von **7** wurde eine niedrige erste Ionisierungsenergie von 6.88 eV beobachtet. **7** ist in pulveriger Form olivgrün und konnte aus Petroether in Form kompakter, undurchsichtiger Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse von **7**^[14] zeigt ein carbonylverbrücktes Dimer mit planaren, gegen die Fe-Fe-Achse um 54.6° geneigten Cyclopentadienyl-Liganden (Abb. 4).

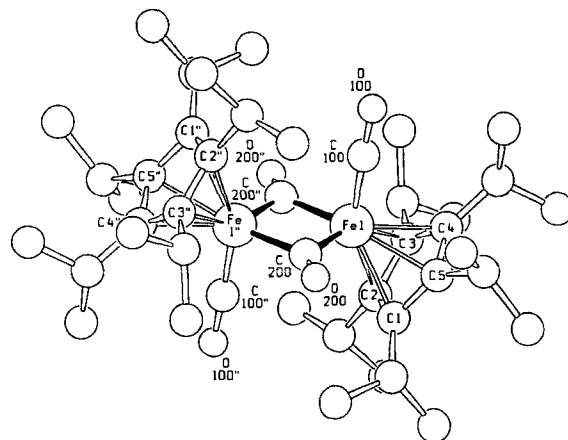


Abb. 4. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Fe1–Fe1' 2.600(2), Fe1–C100 1.725(6), Fe1–C200 1.931(5), C100–O100 1.157(7), C200–O200 1.169(6), Fe1–C1 2.188(5), Fe1–C2 2.198(5), Fe1–C3 2.154(5), Fe1–C4 2.149(5), Fe1–C5 2.150(5), Fe1–Cp_{cent} 1.80; Fe1–C200–Fe1' 84.4(2), C200–Fe1–C200' 95.6(2), C100–Fe1–Fe1' 92.8(2). Von den beiden möglichen Orientierungen des Pentaisopropylcyclopentadienyl-, „Schaufelrads“ im Kristall ist nur eine gezeigt.

Der Fe-Fe-Abstand liegt mit 2.60 Å etwas außerhalb des bei anderen Derivaten gefundenen Bereiches (2.49–2.57 Å^[15a]) oder der Summe der Kovalenzradien zweier Fe-Atome und weit unter dem Fe-Fe-Abstand von 3.138(3) Å in $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ ^[15c]. Die vollständige Dissoziation von **7** in Lösung belegt, daß der Abstand der beiden carbonylverbrückten Eisenatome im Kristall keine Rückschlüsse auf die Fe-Fe-Bindungsordnung zuläßt. Eine Bestimmung der Elektronendichte nach der X-N-Methode ergab auch beim C_5H_5 -Derivat keinen Hinweis auf Bindungselektronen zwischen den Fe-Atomen^[16] und ist in Einklang mit MO-Rechnungen^[17].

Mit elementarem Quecksilber reagiert das Dicarboxyl-Radikal **7** in Lösung bei Raumtemperatur glatt unter Bildung der gelben Quecksilberverbindung **6** (Schema 1).

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Pentaisopropylcyclopentadienyl-Liganden bewirken im Gegensatz zu allen bislang untersuchten Cyclopentadienyl-Derivaten die Dissoziation von Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2^*\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ in Lösung unter Bildung der monomeren 17-Valenzelektronen-Radikale des Typs $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]^\cdot$.

Da **7** in Lösung fast vollständig als monomeres Radikal vorliegt, ergeben sich interessante Perspektiven für mögliche Folgereaktionen.

Experimentelles

1 (Herstellung von **2** verläuft analog): 7.23 g (27.7 mmol) $[\text{FeBr}_2(\text{DME})]$ werden bei -30°C in 100 mL DME aufgenommen und tropfenweise mit einer Lösung von 6.96 g (27.1 mmol) Natriumtriisopropylcyclopentadienid in 75 mL DME versetzt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 120 mL Petroether aufgenommen. Die zentrifugierte, rotbraune Lösung wird zur

Trockne eingengt und der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen. Aus der nochmals zentrifugierten, zur Hälfte eingengten Lösung kristallisiert bei -30°C rotbraunes Dimer **1**, Ausbeute 3.35 g (4.54 mmol; 33.5%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , ext. TMS): $\delta = 94.07, 86.84, 20.89, -82.29$.

3: 0.573 g (0.76 mmol) **1** in 50 mL Diethylether werden unter CO (1 bar) bei -78°C 1 h, danach bei Raumtemperatur noch 12 h gerührt. Die tief rotbraune Lösung wird im Vakuum eingengt, das Rohprodukt in Pentan/Dichlormethan (3:1) aufgenommen und zentrifugiert. Bei -35°C erhält man 0.404 g (0.95 mmol, 66%) rotbraune, glänzende Kriställchen vom Schmp. $112-115^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ext. TMS): $\delta = 4.68$ (s, 1H, Ring-H), 2.85 (sept, br, 2H, CHMe_2), 2.73 (sept, br, 2H, CHMe_2), 1.37 (d, br, 12H, CH_3), 1.21 (d, br, 12H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ext. TMS): $\delta = 214.5$ (2C, CO), 109.1 (2C, Ring- CCHMe_2), 106.5 (2C, Ring- CCHMe_2), 77.6 (1C, Ring-CH), 25.2, 25.0, 23.8, 23.3, 22.9 (Alkyl-C-Atome; das Signal bei $\delta = 25.2$ ist aufgrund der Überlagerung zweier Alkyl-C-Signale besonders intensiv); IR (Toluol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2024$ (st), 1977 (st) (CO).

4: Zu einer auf -30°C gekühlten Suspension von 4.82 g (15.8 mmol) $[\text{FeBr}_2(\text{DME})]$ in 40 mL DME wird eine Lösung von 5.48 g (15.4 mmol) $\text{LiC}_4(\text{CHMe}_2)_5$ in 80 mL DME innerhalb von 90 min zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die Mischung unter CO 30 min bei -30°C gerührt und allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, wobei von Zeit zu Zeit verbrauchtes CO ergänzt wird. Aufarbeitung wie unter **3** beschrieben ergibt 5.02 g (10.7 mmol, 70%) rotbraunes Produkt, welches sich oberhalb von 120°C zersetzt. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ext. TMS): $\delta = 215.7$ (s, 2C, CO), 107.7 (s, br, 5C, Ring-C), 25.9 (d, $^1J(\text{C,H}) = 127$ Hz, 5C, CHMe_2), 24.5 (q, $^1J(\text{C,H}) = 126$ Hz, 10C, CH_3); IR (Toluol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2021$ (sst), 1974 (st) (CO).

5: Eine Lösung von 0.457 g (1.08 mmol) **3** in 20 mL THF wird mit 0.045 g (1.15 mmol) Kalium bei Raumtemperatur 20 h gerührt, danach im Vakuum zur Trockne eingengt. Extraktion mit 10 mL Diethylether und Abkühlen der zentrifugierten, auf -5 – 6 mL eingengten Lösung auf -30°C ergibt 0.106 g (0.163 mmol, 30%) rotviolett, mikrokristallines Produkt, welches sich oberhalb von 120°C zersetzt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.34$ (2s, überlagert, 3H, Ring-H), 3.15 (sept, 2H, CHMe_2), 2.78 (2sept, überlagert, 3H, CHMe_2), 2.70 (sept, 2H, CHMe_2), 1.62 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.36 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.32 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.21 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.15 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.05 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 0.92 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 215.1$ (s, 2C, CO), 214.4 (s, 2C, CO), 115.7 (s, 2C, Ring- CCHMe_2), 109.9 (s, 2C, Ring- CCHMe_2), 107.9 (s, 1C, Ring- CCHMe_2), 104.6 (s, 2C, Ring- CCHMe_2), 92.4 (d, $^1J(\text{C,H}) = 165$ Hz, 2C, Ring-CH), 82.3 (d, $^1J(\text{C,H}) = 172$ Hz, 1C, Ring-CH), 27.1, 26.9, 26.4, 25.8, 25.5, 25.4, 24.9, 24.1, 23.6, 23.2, 22.1 (Methin- und Methyl-C-Atome, überlagert). IR (Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1924$ (st), 1757 (st) (CO).

6: Eine Lösung von **7** ergab beim Rühren mit Quecksilber im Überschuss in THF **6** als gelbes, sehr schwerlösliches Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. IR (Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1932$ (st), 1894 (st) (CO).

7: Eine Lösung von 679 mg (1.45 mmol) **4** in 20 mL THF wird mit 115 mg (2.90 mmol) kleingeschnittenem Kalium 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen. Ausbeute: 441 mg (0.90 mmol, 62%) orangefarbenes Kaliumsalz **8**. IR (Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1820$ (st, br), 1807 (st, br), 1722 (st, br) [18]. 500 mg (1.17 mmol) **8** und 228 mg (1.17 mmol) Silbertetrafluoroborat werden bei -30°C unter Rühren mit 15 mL gekühltem THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur aufgetaut und noch 1 h gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wird über Celite filtriert und zur Trockne eingengt. Man erhält 409 mg (1.06 mmol, 90%) olivgrünes Pulver, welches bei 10^{-2} mbar ab 70°C sublimiert. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 343 K, C_6D_6): $\delta = 8.67$ (br, 15H, CH_3 , vermutlich proximal), 6.51 (br, 5H, CH), 4.50 (br, 15H, CH_3 , vermutlich distal). IR (Toluol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1975$ (st), 1901 (st); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1916$ (sst), 1759 (br, st). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Petrolether bei -30°C erhalten.

Eingegangen am 17. Mai 1996 [Z 9125]

Stichworte: Cyclopentadienylkomplexe · Eisenverbindungen · High-spin-Komplexe · Radikale

- [8] Cyclopentadienylkomplexe mit High-spin-Elektronenkonfiguration sind bislang unseres Wissens nur von Mangan bekannt: a) C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2033–2040; b) J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 699–700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *23*, 722–723; c) N. Hebenanz, F. H. Köhler, G. Müller, J. Riede, *ibid.* **1986**, *108*, 3281–3289; d) Übersicht über offenschalige Übergangsmetallkomplexe: R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135–2204.
- [9] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1335–1342.
- [10] Dieser Komplex ist lange bekannt: E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 47.
- [11] B. D. Moore, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1819–1822.
- [12] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2007.
- [13] I. Kuksis, M. C. Baird, *Organometallics* **1994**, *13*, 1551–1553.
- [14] Kristallstrukturdaten von **7**: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FeO}_2$; $T = 193$ K, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1.0392(2)$, $b = 1.0489(2)$, $c = 1.0536(2)$ Å, $\alpha = 105.44(3)$, $\beta = 106.30(3)$, $\gamma = 101.22(3)^{\circ}$, $V = 1016.5(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.265$ g cm⁻³, $F(000) = 418$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.754$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden an einem schockgeköhlten Kristall ($0.3 \times 0.1 \times 0.05$ mm) im Öltropfen [19] nach der $2\theta/\omega$ -Methode in einem Bereich von $8^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$ durchgeführt. Von 2660 gesammelten Reflexen waren 2660 unabhängig; 2659 wurden zur Verfeinerung von 296 Parametern (84 restraints) benutzt; Maximum und Minimum der Differenz-Fourier-Synthese 0.534 bzw. 0.477 e Å⁻³, $R_1 [F > 2\sigma(F)] = 0.0595$, wR_2 (alle Daten) = 0.1281 mit $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $wR_2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS92) [20] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93) [21] verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-121“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] a) E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2576–2585, zit. Lit.; b) L. F. Dahl, E. R. de Gil, R. D. Feltham, *ibid.* **1969**, *91*, 1653–1664; c) C. F. Putnik, J. J. Welter, G. D. Stucky, M. J. D'Aniello, Jr., B. A. Sosinsky, J. F. Kirner, E. L. Muetterties, *ibid.* **1978**, *100*, 4107–4116.
- [16] A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3390–3397.
- [17] M. V. Andreocci, M. Bossa, C. Cauletti, R. Paolesse, G. Ortaggi, T. Vondrak, M. N. Piancastelli, M. Casarin, M. Dal Colle, G. Granozzi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 343–355.
- [18] Das Auftreten von drei Banden im IR-Spektrum von **8** könnte möglicherweise mit dem Auftreten zweier unterschiedlicher Konformationen des Pentaisopropylcyclopentadienyl-Ringes zusammenhängen: siehe dazu: H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311–2315.
- [19] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.

Diastereoselektive Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal – Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse: eine neue Beurteilung**

Gianfranco Cainelli*, Daria Giacomini*, Paola Galletti und Andrea Marini

Der Mechanismus der asymmetrischen Induktion bei der Reaktion α -chiraler Aldehyde und Ketone ist seit der richtungsweisenden Arbeit von Cram und Kopecky^[1] Gegenstand an-

[*] Prof. Dr. G. Cainelli, Dr. D. Giacomini, P. Galletti, A. Marini
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“
Via Selmi, 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/25-9456
E-mail: cainelli@ciam01.unibo.it

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und von der Universität Bologna unterstützt. Wir danken Micaela Fabbri für die HPLC-Analysen.