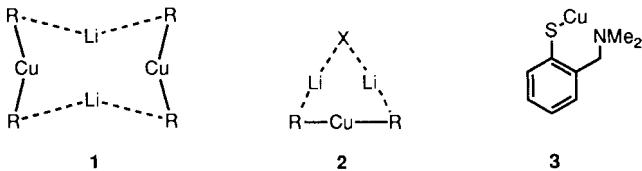


Bestimmung des Aggregationsgrades von Organokupfer-Verbindungen durch Kryoskopie in Tetrahydrofuran**

Andreas Gerold, Johann T. B. H. Jastrzebski, Claudia M. P. Kronenburg, Norbert Krause* und Gerard van Koten*

Organokupfer-Verbindungen gehören zu den in der organischen Synthese am häufigsten eingesetzten metallorganischen Reagentien, denn sie sind leicht zugänglich und weisen hohe Reaktivitäten und Selektivität bei der Bildung von C-C-Bindungen auf. Diese Bindungsverknüpfungen erfolgen durch (stöchiometrische oder katalytische) Substitutions-, Additions- und Carbocuprierungsreaktionen.^[1] Im Gegensatz zu der Fülle präparativer Anwendungen steckt das Verständnis der Reaktionsmechanismen^[2] und der Strukturen der dabei involvierten Organokupfer-Spezies^[3] allerdings immer noch in den Kinderschuhen. Während Monoorganokupfer-Verbindungen zumeist hochaggregiert vorliegen, existieren Organocuprate im Festkörper meist als diskrete Spezies, und häufig werden dimere Aggregate des Typs **1** gefunden.^[3]



Für präparative Anwendungen dieser Reagentien sind die Strukturen in Lösung besonders wichtig, und hierüber ist nur wenig bekannt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß in Lösung oft Gleichgewichte zwischen unterschiedlichen Kupferspezies existieren.^[4] Das Aggregationsverhalten von Organocupraten wurde bisher nur für Lithiumdimethylcuprat, Me₂CuLi, untersucht. Ebullioskopie und Messung des Dampfdruckes ergaben, daß dieses Cuprat in etherischen Solventien als Dimer existiert (vermutlich ebenfalls vom Typ **1**).^[5] Besonders umstritten sind die Strukturen von Cyanocupraten der Stöchiometrie R₂Cu(CN)Li₂ (aus 2 Äquiv. RLi und 1 Äquiv. Kupfer(i)-cyanid), die vor etwa 15 Jahren von Lipschütz eingeführt wurden.^[1b-d] Die hohe Reaktivität dieser Reagentien wurde zunächst durch die Annahme erklärt, daß das Cyanidion als dritter Kohlenstoffrest an das Kupfer gebunden ist, so daß es sich um „Higher-order“-Cyanocuprate ([R₂Cu(CN)]²⁻ + 2 Li⁺) handeln würde. Die Festkörperstrukturen von Cyanocupraten sind nach wie vor unbekannt, und aus

NMR-spektroskopischen Arbeiten wurden widersprüchliche Schlüsse über die Natur der Komplexe in Lösung gezogen.^[6] Später wurde durch EXAFS- und XANES-Spektroskopie gezeigt, daß der größte Teil der Cu-Atome (> 90%) der aus 2 Äquiv. MeLi oder nBuLi und 1 Äquiv. CuCN gebildeten Cuprate kein koordiniertes Cyanid hat.^[7] Ab-initio-Rechnungen für [Me₂Cu(CN)Li₂] ergaben auch die Spezies **2** (R = Me, X = CN) als stabilste Struktur, d.h. ein Cuprat ohne Cu-CN-Bindung, sondern mit einem an die Lithiumatome koordinierten Cyanidion.^[7c, 8] Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen den Untersuchungen der Struktur und der Reaktivität dieser Reagentien ist, daß die thermodynamisch stabilste Spezies nicht die kinetisch reaktivste ist. Die zuvor beschriebenen Arbeiten unterstreichen die Notwendigkeit, weitere Informationen über die Strukturen kupferorganischer Verbindungen in Lösung zu sammeln. Hierfür sollte sich besonders die Untersuchung des Aggregationsverhaltens in Tetrahydrofuran (THF) durch Kryoskopie eignen. Die hierfür verwendeten Bedingungen ähneln denen der präparativen Anwendungen dieser Reagentien stark. Derartige Untersuchungen wurden bereits erfolgreich mit Organolithium-^[9] nicht aber mit Organokupfer-Verbindungen durchgeführt.

Nach Ermittlung der kryoskopischen Konstanten E_k von THF für die hier verwendete Apparatur (siehe *Experimentelles*) wurden die Aggregationsgrade $n^{[10]}$ der in dieser Arbeit verwendeten Organolithium-Verbindungen bestimmt. Diese Werte weisen gute Übereinstimmungen mit Literaturangaben auf (Tabelle 1). So ergaben sich für MeLi Werte für n zwischen 3.89 und 4.20 (Lit.^[9a]: 4.37), während für tBuLi-Werte von 1.15–1.20 be-

Tabelle 1. Kryoskopische Untersuchung von Organokupfer- und Organolithium-Verbindungen in THF.

Substrat	c_{nom} [mmolal]	$n = c_{\text{nom}}/c_{\text{exp}}z$
[MeLi] _n	90.9–150.9	3.89–4.20 [9a]
[tBuLi] _n	78.1–151.5	1.15–1.20 [9b]
[PhLi] _n	27.4–88.2	1.63 [9a]
[Me ₂ Cu(I)Li] _n	45.5–75.5	0.95–1.03
[MeCu(CN)Li] _n	27.0–113.0	[a]
[tBuCu(CN)Li] _n	70.4	1.05
[PhCu(CN)Li] _n	88.2	2.00
[Me ₂ Cu(CN)Li] _n	35.2–72.9	1.08–1.19
[tBu ₂ Cu(CN)Li] _n	46.0–75.7	0.74–0.76 [b]
[Ph ₂ Cu(CN)Li] _n	25.5	1.18
[tBu(iPr ₂ N)Cu(CN)Li] _n	51.3	0.97 [c]
3	13.7–41.1	0.95–1.06

[a] Der Aggregationsgrad konnte nicht bestimmt werden, da ein Teil des Cuprats vor der Kristallisation des Solvens ausfiel. [b] Siehe Text. [c] Nach Berücksichtigung von 1 Äquiv. (CH₃)₃CH aus der Reaktion von tBuLi mit iPr₂NH.

stimmt wurden (Lit. [9b]: 1.1). Analog wurde gezeigt, daß Phenyllithium nicht als einzelne Spezies in THF vorliegt, sondern (wie bereits früher bestimmt^[9a]) als 2:1-Gemisch aus Dimer und Monomer. Diese Ergebnisse untermauern die Zuverlässigkeit unserer experimentellen Methode, die dann auch auf Organokupfer-Verbindungen angewendet wurde.

Das Gilman-Cuprat [Me₂CuLi]_n(+ LiI) wurde durch Zugabe von 0.5 Äquiv. Kupfer(i)-iodid zu einer kalten MeLi-Lösung hergestellt. Der Aggregationsgrad wurde kryoskopisch zu $n = 0.95–1.03$ bestimmt (dabei wurde berücksichtigt, daß zwei Moleküle MeLi im Cuprat gebunden wurden, d.h. $z = 2^{[10]}$). Dieses neutrale Cuprat liegt also in THF als Monomer vor, und das bei der Darstellung gebildete Lithiumiodid ist an den Komplex gebunden, so daß dieser die Stöchiometrie [Me₂Cu(I)Li]₂

[*] Prof. Dr. N. Krause, Dr. A. Gerold

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

Telefax: Int. + 228/735683

E-mail: krause@snchemie1.chemie.uni-bonn.de

Prof. Dr. G. van Koten, Dr. J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis

Utrecht University

Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

Telefax: + 30/2523615

E-mail: vankoten@xray.chem.ruu.nl

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft (COST Chemistry Action D2), von der Volkswagen-Stiftung und von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON/NWO) gefördert. Wir danken Dr. R. Grossage (Utrecht University) für das kritische Lesen des Manuskripts und wertvolle Hinweise.

hat. Dieser Befund steht in Einklang mit früheren experimentellen Untersuchungen, bei denen eine teilweise erhebliche Abhängigkeit der chemischen Reaktivität der Gilman-Cuprate von der Anwesenheit von Lithiumsalzen beobachtet wurde.^[1,1] Im Unterschied zu unserem Experiment wurde bei den früheren Bestimmungen des Aggregationsgrades von Me_2CuLi ^[5] das salzfreie Cuprat verwendet, das in Lösung als Dimer existiert. Das entsprechende Gilman-Cuprat $t\text{Bu}_2\text{CuLi}$ konnte hier nicht untersucht werden, denn aufgrund der geringen thermischen Stabilität kommt es bereits bei der Darstellung zur teilweisen Zersetzung dieses Reagens. Auch der Aggregationsgrad des aus 1.0 Äquiv. CuCN gebildeten „Lower-order“-Cyanocuprats $[\text{MeCu}(\text{CN})\text{Li}]_n$ konnte wegen der geringen Löslichkeit dieses Komplexes in kaltem THF nicht gemessen werden. Dagegen wurden für die analogen Reagentien $[\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}]_n$ Werte von $n = 1.05$ für $R = t\text{Bu}$ und $n = 2.00$ für $R = \text{Ph}$ bestimmt. Die Cyanocuprate existieren also in THF als definierte monomere bzw. dimere Spezies. In Übereinstimmung mit Literaturangaben^[1b-d, 6] ist das Cyanidion dabei in diesen Aggregaten gebunden, denn freies LiCN würde wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem THF beim Abkühlen ausfallen. Die Bildung eines Niederschlags wurde aber bei diesen Reagentien unter den hier verwendeten Bedingungen nicht beobachtet.

Der Aggregationsgrad der aus 1.0 Äquiv. RLi und 0.5 Äquiv. CuCN gebildeten „Higher-order“-Cyanocuprate $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ hängt ebenfalls vom Rest R ab. Für $R = \text{Me}$ wurden Werte von $n = 1.08 - 1.19$ und für $R = \text{Ph}$ von $n = 1.18$ gemessen, d. h. diese Cuprate sind Monomere in THF. Dagegen wurden für $R = t\text{Bu}$ -Werte von $n = 0.74 - 0.76$ bestimmt. Der Aggregationsgrad von $n \approx 0.75$ für $[t\text{Bu}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]_n$ ($z = 2$) entspricht einem Wert von $c_{\text{nom}}/c_{\text{exp}} \approx 1.5$ (bezogen auf das eingesetzte $t\text{BuLi}$). Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat ist, daß sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem „Higher-order“- und „Lower-order“-Cyanocuprat gemäß Gleichung (a) einstellt.



$[t\text{BuCu}(\text{CN})\text{Li}]$ und $t\text{BuLi}$ ^[9b] sind Monomere in THF (siehe Tabelle 1). Unter der Annahme, daß das Cuprat $[t\text{Bu}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]_n$ ebenfalls als Monomer existiert, wird mit einer Gleichgewichtskonstante von $K = 0.5$ ein Wert von $c_{\text{nom}}/c_{\text{exp}} = 1.5$ errechnet. Unsere Versuche, das „Lower-order“-Cyanocuprat $[t\text{BuCu}(\text{CN})\text{Li}]$ in einer $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung des „Higher-order“-Cupratis durch Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektroskopie nachzuweisen, waren allerdings nicht erfolgreich. Nur ein Cyanid-Resonanzsignal für $[t\text{Bu}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]$ bei $\delta \approx 160$ wurde beobachtet, während Cyanid-Resonanzsignale bei $\delta \approx 150$ für $[\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}]$ typisch sind.^[6, 12] Falls also ein Gleichgewicht gemäß Gleichung (a) existiert, so muß ein schneller Austausch zwischen den beteiligten Kupferspezies (bezogen auf die NMR-Zeitskala) erfolgen.^[13]

Schließlich wurde noch das Aggregationsverhalten zweier weiterer Organokupfer-Verbindungen untersucht, das des Amidocupratis $[t\text{Bu}(i\text{Pr}_2\text{N})\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]_n$ und das des Kupferarylthiolats 3. Amidocuprate, bei denen ein Kohlenstoffrest eines Homo- oder Cyanocupratis durch einen chiralen Amidliganden ersetzt ist, sind von besonderem Interesse für enantioselektive Michael-Additionen.^[1, 14] Als Modell für diese Reagentien wurde hier das aus jeweils 1 Äquiv. $t\text{BuLi}$, $i\text{Pr}_2\text{NLi}$ und CuCN hergestellte Cuprat untersucht. Dieser Komplex liegt in THF monomer vor ($n = 0.97$); es gibt keinen Hinweis auf ein Gleichgewicht gemäß Gleichung (a). Das Kupferarylthiolat 3 ist ein wichtiger Katalysator für Michael-Additionen und $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substi-

tutionen.^[1, 2h, 15] Es existiert ebenfalls überwiegend als Monomer in THF ($n = 0.95 - 1.06$), wobei die freien Koordinationsstellen am Kupfer durch THF-Moleküle besetzt sein dürfen (in Abwesenheit dieses Donors werden dagegen Cu-S-Cu-Brücken ausgebildet, so daß 3 im Festkörper und in unpolaren Solventien als trimeres Aggregat vorliegt^[3, 16]).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Kryoskopie hervorragend zum Studium des Aggregationsverhaltens von Organokupfer-Reagentien in THF-Lösungen eignet. Die aus jeweils 1 Äquiv. RLi und CuCN erzeugten „Lower-order“-Cyanocuprate der Stöchiometrie $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$ existieren demnach als diskrete, monomere ($R = t\text{Bu}$) oder dimere ($R = \text{Ph}$) Spezies. Letztere könnte eine Struktur des Typs 1 mit alternierenden Ph- und CN-Brücken haben. Analog könnten wir erstmals zeigen, daß das Gilman-Cuprat $[\text{Me}_2\text{Cu}(\text{I})\text{Li}_2]_n$ (im Gegensatz zur „salzfreien“ Spezies) in THF-Lösung als Monomer mit koordiniertem Iodid vorliegt, und das gleiche trifft für die entsprechenden aus CuCN gebildeten Cyanocuprate $[\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) und das Amidocuprat $[t\text{Bu}(i\text{Pr}_2\text{N})\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]$ zu.

Durch kryoskopische Messungen kann nicht geklärt werden, ob der in den Reagentien der Stöchiometrie $\text{R}_2\text{Cu}(\text{X})\text{Li}_2$ enthaltene Ligand X = I oder CN an Kupfer^[1b-d, 6b, e] oder Lithium^[6a, c, 7, 8] koordiniert ist. Auch erlaubt diese Methode nur Aussagen über den thermodynamisch stabilsten Komplex, der sich von der reagierenden, kinetisch aktiven Spezies unterscheiden könnte. Kürzlich wurde über die Festkörperstruktur eines mit den Cupraten $[\text{R}_2\text{Cu}(\text{X})\text{Li}_2]$ verwandten neutralen Aggregats berichtet. Der Kupferkomplex $[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-}2\}_2\text{Cu}_3\text{Br}]$ enthält eine Cu-Br-Cu-Brücke (Abb. 1).^[3, 16] Analog könnten die als Monomere existierenden

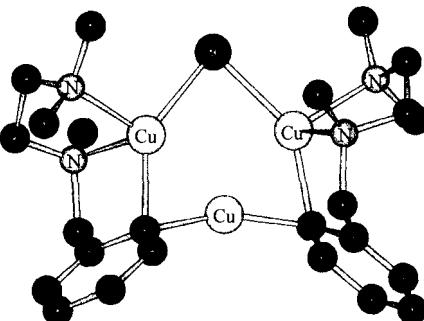


Abb. 1. Festkörperstruktur von $[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-}2\}_2\text{Cu}_3\text{Br}]$ [3, 16] (die Wasserstoffatome wurden zur Vereinfachung weggelassen).

Organokupfer-Verbindungen der Stöchiometrie $[\text{R}_2\text{Cu}(\text{X})\text{Li}_2]$ in ihrer thermodynamisch stabilsten Form eine ähnliche Struktur des Typs 2 mit einer Li-X-Li-Brücke haben. Diese Struktur ist daher eine sinnvolle Alternative für die etablierten dimeren Strukturen des Typs 1.

Experimentelles

Die kryoskopischen Messungen wurden unter Stickstoff in einem Doppelwand-Schlenkrohr durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem F25-Präzisionsthermometer, versehen mit einem Glasmantel-Pt-100-Sensor (± 0.005 K) oder einem S2541-Thermolyzer, versehen mit einem metallummantelten Pt-100-Sensor (± 0.01 K). THF (23.7–28.3 g) wurde in das Gefäß eingewogen und durch Eintauchen der Apparatur in flüssigen Stickstoff gekühlt. Durch Anlegen von Vakuum oder mit einem Strom gasförmigen Stickstoffs an den äußeren Teil des Doppelwand-Gefäßes wurde die Abkühlgeschwindigkeit auf ca. 10 K min^{-1} bis 150 K und 1.2–1.5 K bis zum Gefrierpunkt eingestellt. Die Abkühlkurve wurde mit einem RE-511-Schreiber registriert.

Zur Kalibrierung wurde Naphthalin in Form gewogener Tabletten zugegeben und der Gefrierpunkt der so erhaltenen Lösungen bestimmt. Mehrmalige Wiederholung mit unterschiedlichen Mengen Naphthalin ergab folgende kryoskopische Konstanten: $E_k = 5.187 \text{ K kg mol}^{-1}$ für das F25-Präzisionsthermometer und $E_k = 2.245 \text{ K kg mol}^{-1}$ für den S2541-Thermolyzer (Lit. [9 a]: $E_k = 1.874 \text{ K kg mol}^{-1}$) [17].

Festes MeLi oder *t*BuLi wurde durch Entfernen der Solventien aus kommerziell erhältlichen Lösungen in Diethylether bzw. Pentan erhalten. Phenyllithium wurde gemäß Lit. [9 a] hergestellt. Die Organolithium-Verbindungen wurden als gewogene Tabletten unter Stickstoff bei gekühlter Apparatur (170...210 K) zum THF gegeben. Nach deren Auflösung wurde der Gefrierpunkt mindestens dreimal bestimmt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Organolithium-Verbindung vor einsetzender Kristallisation vollständig in Lösung blieb. Analog wurde mit dem Kupferarylthio-*l*-at 3 verfahren.

Die Cuprate wurden durch Zugabe gewogener Tabletten von CuI oder CuCN zu den auf 170–210 K gekühlten Lösungen der Organolithium-Verbindungen hergestellt. Nach vollständiger Auflösung des Kupfersalzes (ggf. unter leichtem Erwärmen) wurde der Gefrierpunkt wie oben bestimmt. Im Falle des Amidocuprats [*t*Bu(*i*Pr_{2N)Cu(CN)Li₂] wurde zuvor 1 Äquiv. Diisopropylamin zugesetzt.}

Eingegangen am 10. Juli 1996 [Z 9319]

Stichworte:

Aggregation · Kryoskopie · Kupfer · Lithium

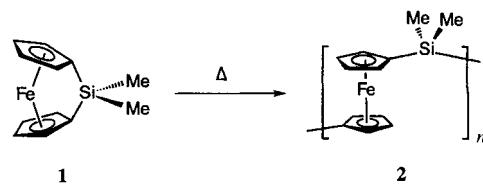
- [1] a) Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 945–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 947–959; b) B. H. Lipshutz, *Synthesis* **1987**, 325–341; c) B. H. Lipshutz, *Synlett* **1990**, 119–128; d) B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631; e) *Organocopper Reagents* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford University Press, Oxford, **1994**; f) B. H. Lipshutz in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**, S. 283–382; g) N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**, S. 175–200; h) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186–204.
- [2] a) C. Ullénus, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 57–64; b) B. Christenson, T. Olsson, C. Ullénus, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 523–534; c) S. H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8276–8277; d) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1177–1184; e) N. Krause, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3509–3512; f) N. Krause, R. Wagner, A. Gerold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 381–382; g) A. S. Vellekoop, R. A. J. Smith, *ibid.* **1994**, *116*, 2902–2913; h) E. S. M. Persson, M. van Klaveren, D. M. Grove, J. E. Bäckvall, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 351–359; i) K. Nilsson, C. Ullénus, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4194–4195.
- [3] Übersichten: a) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283–301; b) P. P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 75–112; c) G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 57–133.
- [4] a) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, R. S. Wilhelm, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3943–3949; b) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3197–3204; c) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5911–5914; d) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3668–3670; e) G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 569–578; f) S. H. Bertz, G. Dabbagh, X. He, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11640–11641; g) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 770–776; h) R. D. Singer, A. C. Oehlschlager, *ibid.* **1991**, *56*, 3510–3514.
- [5] a) R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4098–4104; b) E. C. Ashby, J. J. Watkins, *ibid.* **1977**, *99*, 5312–5317.
- [6] a) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4031–4032; b) B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *ibid.* **1990**, *112*, 4032–4034; c) S. H. Bertz, *ibid.* **1991**, *113*, 5470–5471; d) R. D. Singer, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2192–2195; e) B. H. Lipshutz, B. James, *ibid.* **1994**, *59*, 7585–7587.
- [7] a) T. Stemmler, J. E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 348–350; b) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310–4311; c) T. L. Stemmler, T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489–12497.
- [8] a) J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2665–2667; b) J. P. Snyder, S. H. Bertz, *ibid.* **1995**, *60*, 4312–4313; c) S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.* **1996**, 815–816.
- [9] a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972–1988; b) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 861–866; d) H. Ahlbrecht, J. Harbach, T. Hauck, H. Kalinowski, *ibid.* **1992**, *125*, 1753–1762.
- [10] Verwendete Gleichungen: $\Delta T = E_k c_{\exp} / n = c_{\text{nom}} / c_{\text{exp}} z$ (ΔT : gemessene Gefrierpunktserniedrigung; c_{\exp} : experimentelle Konzentration von RLi; c_{nom} : nominale Konzentration von RLi; z : Zahl der pro Formeleinheit gebundenen Moleküle RLi).

- [11] a) N. Krause, S. Arndt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 261–263; b) B. H. Lipshutz, F. Kayser, K. Siegmann, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6693–6696; c) B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276–9282.
- [12] Cyanid-Resonanzsignale in den ¹³C-NMR-Spektren (THF, –80 °C): [*t*Bu-CuCNLi]: $\delta = 149.6$; [*t*Bu₂Cu(CN)Li₂]: $\delta = 159.9$.
- [13] Hinweise für ein dynamisches Verhalten ergeben sich auch aus der Beobachtung relativ breiter Cyanid-Resonanzsignale in den ¹³C-NMR-Spektren von „Higher-order“-Cuprates [R₂Cu(CN)Li₂] bei –80 °C. Dagegen werden für „Lower-order“-Cuprate [RCu(CN)Li] scharfe Signale beobachtet. Für eine Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von Cyanocupraten siehe: H. Huang, K. Alvarez, Q. Lui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8088–8096.
- [14] a) B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771–806; b) N. Krause, *Kontakte (Darmstadt)* **1993**, *(1)*, 3–13.
- [15] a) A. Haubrich, M. van Klaveren, G. van Koten, G. Handke, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5849–5852; b) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1455–1462.
- [16] a) M. D. Janssen, Dissertation, Universität Utrecht, **1996**; b) M. D. Janssen, M. A. Corsten, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 2810–2820.
- [17] Die Abhängigkeit der kryoskopischen Konstanten vom Thermometer könnte auf der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit und Eintauchtiefe der hier verwendeten Sensoren beruhen.

Steuerung der Polymerarchitektur bei der übergangsmetallkatalysierten Ringöffnungs-Polymerisation (ROP) von siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen**

Paloma Gómez-Elipe, Peter M. Macdonald und Ian Manners*

Polymere mit Übergangsmetallen sind im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften und möglichen Anwendungen von Interesse.^[1–4] Die thermische Ringöffnungs-Polymerisation (ROP)^[5] zu Poly(ferrocenylsilanen) wie **2** – ausgehend von gewinkelten Ferrocenophanen wie **1** – hat den Zugang zu einer Fülle verwandter Polymere mit hohem Molekulargewicht und vielversprechenden Eigenschaften ermöglicht.^[6–8]



Die ROP-Synthese mit siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen gelingt mit anionischen Initiatoren und eröffnet den Zugang zu Polymeren mit definierter Kettenlänge und Struktur, z.B. Blockcopolymere.^[9, 10] Jedoch müssen bei dieser Methode die experimentellen Bedingungen exakt eingehalten werden, was

[*] Prof. I. Manners, Dr. P. Gómez-Elipe
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, M5S 3H6 Ontario (Kanada)
Telefax: Int. + 416/978-6157
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

Prof. P. M. Macdonald
Department of Chemistry, Erindale, University of Toronto

[**] Wir danken dem Ministerium für Bildung und Kultur (Spanien) für ein Postdoktoranden-Stipendium (P. G.-E.). I. M. dankt dem Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) und der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1994–1998).