

Schema 1. Vorgeschlagener Cyclus für metallkatalysierte Diborierungen und die störende  $\beta$ -H-Eliminierung im Fall von  $M = \text{Rh}$ .

### Experimentelles

Bei einer typischen Rh-katalysierten Diborierung wurde eine Lösung von 34 mg (0.25 mmol) **2** in 0.5 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zu einer Suspension aus 60 mg (0.25 mmol) **1** und 0.01 mmol Katalysator in 0.5 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gegeben und die Mischung 20 h gerührt. Nach dieser Zeit wurden die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aufgenommen. In mehreren Fällen wurde das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 4–6 Wochen später erneut aufgenommen. Dabei zeigten sich keine signifikanten Veränderungen in den Produktverteilungen. Die Produktverteilungen wurden durch Vergleich der OMe-Signalintensitäten in den  $^1\text{H}$ - und den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren überprüft. Der 2,2,2-Tris(boronsäureester) **6** wurde zusätzlich unabhängig durch katalytische Diborierung des Vinylboronsäureesters **4** hergestellt; ausführliche Vorschriften werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die Diborierungen unter Goldkomplexbekatalyse wurden 48 h bei 80 °C in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit 8 Mol-% Katalysator und 1.5 Äquiv. **1** bezogen auf **2** durchgeführt.

Eingegangen am 24. Oktober 1994,  
veränderte Fassung am 24. März 1995 [Z 7425]

**Stichworte:** Borverbindungen · Diborierungen · Goldverbindungen · Katalyse

- [1] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878.
- [2] a) K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tuckmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2007; b) S. Sharma, A. C. Oehlenschläger, *ibid.* **1988**, *29*, 261; c) T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7219; d) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *ibid.* **1993**, *115*, 11 018.
- [3] Über Reaktionen von Tetrahalogenendiboranen mit ungesättigten C-C-Bindungen wurde bereits berichtet, aber die Schwierigkeiten, diese Verbindungen zu handhaben, schränken ihre Anwendung in der organischen Synthese ziemlich ein. a) P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368; b) T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, **1975**, S. 38–40; zit. Lit.; c) L. Ahmed, J. Castillo, D. A. Saulys, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 76.
- [4] Zur Verwendung von Organoboranen in der organischen Synthese siehe: A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, New York, **1988**.
- [5] a) R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367; b) P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623.
- [6] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 225.
- [7] Die spektroskopischen Daten von **3**–**5** sind an anderer Stelle veröffentlicht [5a, 11]. – Ausgewählte NMR-Daten von **6** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta(^1\text{H}) = 3.66$  (s, OMe), 3.92 (s, CH<sub>2</sub>);  $\delta(^{13}\text{C}) = 55.32$  (OMe), 33.9 (C<sub>s</sub>), das C<sub>p</sub>-Signal wurde wegen der durch die Borkerne verursachten Quadrupolverbreiterung nicht beobachtet. –  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH[B(cat)]CH<sub>2</sub>[B(cat)]:  $\delta = 1.87$  (dd,  $J = 16.5$ , 7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (dd,  $J = 16.5$ , 9.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.46 (dd,  $J = 9.5$ , 7 Hz, CH). –  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von PhCH<sub>2</sub>CH[B(cat)]CH<sub>2</sub>[B(cat)]:  $\delta = 3.21$  (dd,  $J = 13.5$ , 6 Hz, 1H, PhCH<sub>2</sub>), 2.88 (dd,  $J = 13.5$ , 9 Hz, 1H, PhCH<sub>2</sub>), 2.27 (ddd,  $J = 9$ , 8.5, 6.5, 6 Hz, 1H, CH), 1.57 (dd,  $J = 16.5$ , 8.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (dd,  $J = 16.5$ , 6.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>).
- [8] Von Alkenylboranen und Alkenylboronsäureestern als Produkten übergangsmetallkatalysierter Reaktionen wird angenommen, daß sie aus der Insertion des Eduktalkens in eine M-B-Bindung entstehen. Siehe z.B. a) T. Davan, E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *Organometallics* **1983**, *2*, 1693; b) K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese,

*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350; c) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *ibid.* **1993**, *115*, 866.

- [9] Ca. 10% der Produkte aus den rhodiumkatalysierten Reaktionen waren andere Boronsäureester; genauere Angaben werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [10] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, *Organometallics* **1993**, *12*, 975.
- [11] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8863.
- [12] Andere Metallkomplexe wurden ebenfalls eingesetzt. Beispielsweise ergaben [CpCo( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/DiPPE], [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und PtBr<sub>2</sub> bei 80 °C nur Umsätze <20%.
- [13] a) H. Schmidbaur, *Organogold Compounds. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin **1980**; b) R. J. Puddephatt in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. X (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kapitel 15, S. 765–821.
- [14] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] Die Katalysatortriebdauer war bei weniger voluminösen Bis(phosphoran)liganden ( $R_2\text{PCH}_2$ ) mit R = Et, iPr begrenzt.
- [16] Die oxidative Addition von  $\text{B}_2(\text{cat})_2$  an Organoplatinverbindungen wurde kürzlich beschrieben: C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403.

### Enantiomerenreine Palladacyclen aus $\beta$ -Ketosulfoxiden\*\*

José L. García-Ruano\*, Ana M. González, Isabel López-Solera, José R. Masaguer, Carmen Navarro-Ranninger\*, Paul R. Raithby und Jesús H. Rodríguez

Die Koordination der Sulfinylgruppe an Übergangsmetallatome wurde besonders im Hinblick darauf eingehend untersucht, ob der Ligand über Schwefel oder über Sauerstoff gebunden ist<sup>[11]</sup>. Wir interessieren uns für *ortho*-Metallierungen<sup>[2]</sup> und die Anwendung enantiomerenreiner  $\beta$ -Ketosulfoxide in der asymmetrischen Synthese<sup>[3]</sup> und untersuchten deshalb das Verhalten der Sulfinyle RC(O)–CH<sub>2</sub>–S(O)–*p*-Tol gegenüber Pd<sup>II</sup>-Salzen. Diese Verbindungen enthalten mehrere mögliche Koordinationsstellen, z.B. das Carbonyl- und das Sulfinylsauerstoffatom, und ein chirales Zentrum (das Sulfinylschwefelatom). Die Chiralität dieser Verbindungen, die in hoher optischer Reinheit zugänglich sind, läßt sich auf die von ihnen abgeleiteten Komplexe übertragen. Zusätzlich besteht bei solchen  $\beta$ -Ketosulfoxiden die Möglichkeit, daß diastereomere *ortho*-metallierte Verbindungen entstehen, je nachdem in welche der beiden der SO- und der CO-Gruppe benachbarten, stark aciden C-H-Bindungen das elektrophile Pd<sup>II</sup>-Salz inseriert<sup>[4]</sup>, bevor die *ortho*-Metallierung des *para*-Tolytrings erfolgt. Obwohl ein großes Interesse an chiralen Verbindungen mit stereogenem, sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoffatom besteht, das direkt an ein Palladiumatom gebunden ist, sind bisher nur sehr wenige bekannt<sup>[5]</sup>. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur des enantiomerenreinen Trimmers **2**, das – wie durch Röntgenbeugungsanalyse eindeutig bewiesen ist – die bislang einzige Struktur eines C-metallierten Enolats (eines „Pd-C-Enolats“) aufweist.

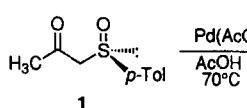
[\*] Prof. J. L. García-Ruano, Dr. J. H. Rodríguez  
Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma  
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)  
Telefax: Int. +1/3973966

Prof. C. Navarro-Ranninger, A. M. González, Prof. J. R. Masaguer  
Departamento de Química Inorgánica, Universidad Autónoma  
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)  
Telefax: Int. +1/3974-833

Dr. I. López-Solera, Dr. P. R. Raithby  
Department of Chemistry, University of Cambridge (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das CICYT (PB 93-0257 und SAF 93-1122, HB-059) unterstützt. I. L.-S. dankt der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für finanzielle Unterstützung.

Die Reaktion von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit (*R*)-3-*para*-Tolylsulfinyl-2-propanon **1**<sup>[6]</sup> unter Stickstoff ergab nach 48–72 Stunden und chromatographischer Reinigung den Komplex **2** als Feststoff in 42% Ausbeute.



Die mikroanalytischen Daten stimmen mit einer Summenformel  $C_{10}H_{10}O_2SPd$  und daher mit einer Verbindung  $[\text{LPd}]_3$  überein. Acetatliganden sollten demnach nicht im Komplex enthalten sein. Dies wurde durch das IR-Spektrum bestätigt, in dem zwei für  $\eta^2$ -Acetatliganden typische Banden bei 1580 und  $1420\text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup> fehlen. Die ( $S=O$ )-Streckschwingung wurde versuchsweise der starken Bande bei  $1127\text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben, was auf eine Koordination über das Schwefelatom hindeutet<sup>[8]</sup>. Die ( $C=O$ )-Streckschwingung absorbiert bei  $1570\text{ cm}^{-1}$ , d. h. gegenüber dem freien Liganden **1** um  $139\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Dies zeigt, daß der Carbonylsauerstoff an der Koordination beteiligt sein muß. Der beobachtete hohe  $\Delta\nu$ -Wert ist jedoch schwierig zu erklären<sup>[9]</sup>.

Die *ortho*-Metallierung des *para*-Tolylrings folgt eindeutig aus den Signalintensitäten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (nur drei aromatische Protonen), und anstelle des Methylenprotonen-signals von **1** ( $\delta = 3.83\text{ (m, 2H)}$ ) liefert der Komplex **2** ein Singulett, dessen Integral einem Proton entspricht ( $\delta = 5.26\text{ (s, 1H)}$ ). Beides weist auf die Bildung eines fünfgliedrigen Palladacyclus mit zwei Pd-C- $\sigma$ -Bindungen hin.

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Parameter von **2** zeigen die erwartete Entschirmung der an Palladium sowie der direkt an die Koordinationsstellen des Liganden gebundenen Kohlenstoffatome. Verglichen mit früher veröffentlichten Verbindungen<sup>[10]</sup> ist die Entschirmung des aliphatischen Kohlenstoffatoms größer ( $\Delta\delta(C_2) = 13\text{--}15$ ), die des aromatischen jedoch kleiner ( $\Delta\delta(C_{11}) = 12$ ). Diese Differenzen sind schwierig zu erklären, es sei denn, wir nehmen bedeutende strukturelle Unterschiede an, die beide Pd-C-Bindungen einschließen. Schließlich stimmt die starke Entschirmung von C1 ( $\Delta\delta = 15.6$ ) mit dem Struktur-element Pd–O=C überein, das aus den IR-Daten abgeleitet wurde.

Die Struktur von **2**, das aus Essigester/Hexan (1/1) in gelben Prismen kristallisiert, wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt<sup>[11]</sup>. Ansichten der Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Der Komplex ist ein Trimer mit dreizähliger kristallographischer Symmetrie. Das Kernstück des Trimers ist ein neungliedriger Ring aus alternierend angeordneten S-, Pd- und C(H)-Atomen. Die Ebene durch die Palladiumatome liegt sandwichartig zwischen zwei Ebenen, die zum einen aus den Schwefelatomen und zum anderen aus den Methin-Kohlenstoffatomen aufgespannt werden.

Jeder Ligand ist an zwei Palladiumatome gebunden. Eines davon ist durch die freien Elektronenpaare von Schwefel und Carbonylsauerstoff dativ koordiniert, während das andere über zwei kovalente Bindungen an das Methin- und das *ortho*-Kohlenstoffatom der *para*-Tolyleinheit des Liganden gebunden ist. Die beiden fünfgliedrigen Ringe, denen jedes Palladiumatom angehört (Abb. 2), nehmen eine gefaltete Form ein, in der C2 ( $-0.97\text{ \AA}$ ) und S1 ( $-0.84\text{ \AA}$ ) außerhalb der Ebenen liegen, die durch die Atome Pd1a, C11, C12 und S1 bzw. Pd1, O2, C1 und C2 aufgespannt werden. Der Winkel zwischen den Koordinationsebenen benachbarter Palladiumatome beträgt  $62.3^\circ$ . Abbildung 1 unten zeigt, daß das Trimer einen Hohlraum mit  $4.04\text{ \AA}$  Durchmesser umschließt. Sowohl das Schwefelatom als auch das chirale Kohlenstoffatom sind (*R*)-konfiguriert. Wie erwartet sind die beiden Pd-C-Bindungen verschieden. Mit  $1.95(2)\text{ \AA}$  ist die Pd1-C12a-Bindung ähnlich lang wie M-C-Bin-

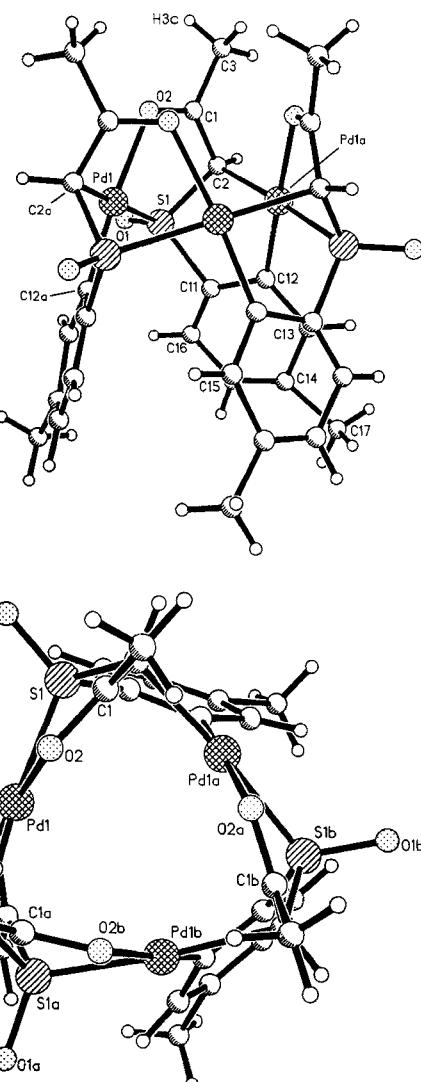


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pd1-S1 2.32(6), Pd1-O2 2.16(1), Pd1-C2a 2.10(2), Pd1-C12a 1.95(2), S1-O1 1.44(2), S1-C2 1.82(2), S1-C11 1.80(2), C1-O2 1.24(3), C1-C2 1.49(3); S1-Pd1-O2 80.5(5), S1-Pd1-C12a 94.6(7), C12a-Pd1-C2a 85.2(9), C2a-Pd1-O2 99.4(8). Die Symmetrietransformation, die zur Erzeugung der äquivalenten Atome verwendet wurde, ist: a:  $-y + 2, x - y + 1, z$ . Der Durchmesser des unten erkennbaren Hohlraums beträgt  $4.04\text{ \AA}$ .

dungen in anderen cyclometallierten Arylkomplexen<sup>[2]</sup>, in denen wegen der Rückbindung vom Metall zum Ligand ein gewisser Doppelbindungscharakter vorliegt<sup>[12]</sup>. Die Pd1-C2a-Bindung ist länger ( $2.10(2)\text{ \AA}$ ), aber ähnlich lang wie andere Pd-C<sub>sp<sup>3</sup></sub>- $\sigma$ -Bindungen *trans*-ständig zu einem Schwefelatom ( $2.05\text{--}2.10\text{ \AA}$ )<sup>[13]</sup>. Der Wert des C1-C2-S1-Winkels von  $109(2)^\circ$  stützt die Pd-C-Enolatstruktur der Verbindung **2**. Der Abstand Pd1-O2 von  $2.16(1)\text{ \AA}$  bedeutet normalerweise, daß sich ein Kohlenstoffatom einer Arylgruppe in *trans*-Stellung befindet<sup>[14]</sup>. Mit  $2.32(6)\text{ \AA}$  ist der Pd1-S1-Abstand geringfügig größer als die in anderen Komplexen mit Pd-S-Bindungen ( $2.19\text{--}2.25\text{ \AA}$ )<sup>[15]</sup>. Der Palladacyclus mit den beiden Pd-C- $\sigma$ -Bindungen ist nahezu koplanar mit dem aromatischen Ring (der Winkel zwischen ihnen beträgt  $3.2^\circ$ ). Die Sulfinylsauer-

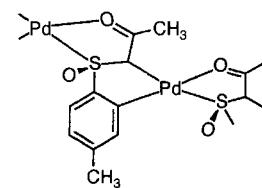


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von **2**, der die Koordinationsphäre der Palladiumatome zeigt.

stoffatome liegen außerhalb des zentralen Gerüstes aus S-Pd- und C(H)-Atomen und bilden ein Netz von intermolekularen Wasserstoffbrücken mit den carbonylgebundenen Methylsubstituenten [H3c···O1 2.50(4), C3-O1 3.47(4) Å, C3-H3c-O1 173(8)°; Symmetrie: 0.6667 - x + y, 1.3333 - x, 0.3333 + z].

Verbindung **2** weist einen sehr hohen Drehwert auf ( $[\alpha]_D^{20} = -486.5^\circ$ ; c = 0.2 in Chloroform). Ihre absolute Konfiguration wurde durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig als (R,R) gesichert (siehe oben). Daß **2** in der Reaktion als einziges Diastereomer erhalten wurde (das NMR-Spektrum des Rohproduktes enthält nur einen Signalsatz, der dieser Art von Diastereomer entspricht), spricht dafür, daß die Sequenz aus Insertion des Palladiumatoms in die C-H-Bindung unter Bildung des Pd<sup>II</sup>-C-Enolats und *ortho*-Metallierung hoch stereoselektiv verläuft. Dies und die Bildung der Pd-C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-σ-Bindung, ohne daß eine besondere Aktivierung erforderlich ist, weisen darauf hin, daß der Palladacyclus mit den zwei Pd-C-σ-Bindungen nach dem Chelat mit den S-Pd- und O-Pd-Bindungen entsteht, da eben die Chelatbildung die Aktivierung der Methylen-C-H-Bindungen bewirkt.

Die Reaktionen anderer β-Ketosulfoxide mit Pd<sup>II</sup>-Acetat unter Bedingungen, die identisch zu den für Verbindung **1** angegebenen sind, führen zu Komplexen mit ähnlicher Struktur wie **2**.

Wir berichten hier über die Synthese eines neuen Typs enantiomerenreiner Komplexe, der aus drei Molekülen des Liganden und drei Palladiumatomen besteht. In ihm liefert der Ligand sowohl die beiden freien Elektronenpaare zur Koordination an das Pd<sup>II</sup> unter Bildung eines stabilen fünfgliedrigen Ringes als auch die beiden Kohlenstoffatome für die kovalenten Pd-C-Bindungen eines fünfgliedrigen Palladacyclus. Dies ist das erste eindeutig charakterisierte Pd-C-Enolat. Die Eignung derartiger Verbindungen als ferroelektrische Materialien wird gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 8. Februar,  
veränderte Fassung am 15. März 1995 [Z 7704]

**Stichworte:** Komplexe mit Schwefelliganden · *ortho*-Metallierung · Palladiumverbindungen · Sulfoxide

- [7] K. Nakamoto, *IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1978, S. 232.
- [8] J. A. Davies, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1981**, *24*, 115–187; B. R. James, H. R. Morris, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 399–408.
- [9] Ein ähnlicher Δv-Wert wurde für eine Palladium-koordinierende Carbonylgruppe beobachtet, wenn das σ-Kohlenstoffatom zusätzlich an ein Metallatom gebunden ist (J. Fawcett, W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, L. J. S. Prouse, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2595–2599).
- [10] A. R. Garber, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, M. J. Smas, J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 219–223.
- [11] Kristallstrukturdaten von **2**:  $C_{30}H_{30}O_6Pd_3S_3 \cdot H_2O$ , rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 13.935(2)$ ,  $b = 13.935(2)$ ,  $c = 17.114(2)$  Å,  $V = 2878.0(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.589$  g cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 1356$ ;  $\mu(\text{Mo}_K) = 1.591$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 153(2)$  K. Auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator) wurden 3271 Reflexe mit  $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$  gemessen, davon 1660 unabhängige. Drei Standardreflexe wurden alle 60 min gemessen. Es gab keinen Hinweis auf eine Zersetzung des Kristalls. Nach Absorptionskorrektur wurde die Struktur mit einer Kombination aus Patterson- und Fourier-Differenz-Methode gelöst (SHELXTL PLUS, Version 4.0, Siemens, Madison, WI, 1990) und nach dem Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren mit allen Nichtwasserstoffatomen anisotrop gegen  $F^2$  verfeinert,  $R = 0.079$  [SHELX-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993]. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen gesetzt und mit dem Reitermodell bei der Verfeinerung berücksichtigt. Maximum und Minimum der Restelektronendichtevertteilung: 0.784, -1.658 e Å<sup>-3</sup>. In drei Positionen wurde ein fehlgeordnetes Wassermolekül festgestellt und ihnen nach dem Wert der Fourier-Synthese Besetzungs faktoren von 0.33 zugeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] G. Minghetti, M. A. Cinelli, G. Chelucci, S. Gladiali, F. Demartin, M. Manaserio, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 107–114; J. Selbin, K. Abboud, S. F. Watkins, M. A. Gutierrez, F. R. Fronczek, *ibid.* **1983**, *241*, 259–268.
- [13] K. Osakada, Y. Ozawa, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2002–2004; D. L. Reger, D. G. Garza, L. Lebioda, *Organometallics* **1991**, *10*, 902–906; *ibid.* **1992**, *11*, 4285–4292.
- [14] A. L. Rheingold, D. L. Staley, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 572–574; J. Fornies, R. Navarro, M. Tomas, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **1993**, *12*, 940–943.
- [15] R. Ruger, W. Rittner, P. G. Jones, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 389–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 382–383; G. Annibale, L. Cattalini, V. Bertolaso, V. Ferretti, G. Gilli, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1265–1271; B. F. G. Johnson, J. Puga, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 953–956; S. Y. M. Chooi, P.-H. Leung, F. F. Mok, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 245–247.

## $\eta^5:\eta^2$ -Koordination eines cyclo-E<sub>5</sub>-Liganden, E = P, As\*\*

Michaela Detzel, Gabriele Friedrich, Otto J. Scherer\* und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

In der umfangreichen Literatur<sup>[1]</sup> des Ferrocens und seiner Derivate ist unseres Wissens bislang kein Beispiel bekannt, bei dem zusätzlich zur  $\eta^5$ - die  $\eta^2$ -side-on-Koordination an einem der beiden parallelen Fünfringe gelungen ist. Bei Lanthanoid-Komplexen mit gewinkelter Sandwichstruktur findet man bei  $[(C_5H_5)_3La]_n$  eine  $(\mu-\eta^5:\eta^2-C_5H_5)$ -Strukturuntereinheit<sup>[2a]</sup>, ein Koordinationstyp, der auch bei  $[Cp_2^*Sm(\mu-C_5H_5)SmCp_2^*]$ <sup>[2b]</sup> diskutiert wird. Wir konnten jetzt zeigen, daß sich die zu Ferro-

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Detzel, Dipl.-Chem. G. Friedrich, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[1+]</sup>  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. + 631/205-3200

[+] Kristallstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg (M. D.) „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ gefördert.