

‘Slipped-Sandwich’-Strukturen in der Cyclopentadienyl-Kupfer-Chemie [☆]

Peter Jutzi ^{*}, Wolfram Wieland, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Deutschland

Eingegangen am 5. Mai 1995

Abstract

Copper is the only element in the 3d series from which no dicyclopentadienyl compounds are known to date. Starting from cyclopentadienyllithium and copper(I) chloride, two novel organocuprates, $[\text{PPh}_4][\text{CuCp}_2]$ (**1**) and $[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2][\text{Cu}_2\text{Cp}_3] \cdot 2\text{THF}$ (**2**), were prepared. The solid-state structural features in the anions of **1** and **2** are hitherto unknown; η^2 -Cp coordination to the copper centres is observed by X-ray analysis. NMR spectroscopic analyses confirm the pronounced molecular dynamics in solution. Compounds of the general formula $\text{LiCu}(\text{C}_5\text{R}_5)_2$ are powerful Cp-transfer reagents.

Zusammenfassung

Kupfer ist das einzige 3d-Element, von welchem bisher keine Dicyclopentadienyl-Verbindungen bekannt waren. Ausgehend von Cyclopentadienyllithium und Kupfer(I)-chlorid erhält man die Cuprate $[\text{PPh}_4][\text{CuCp}_2]$ (**1**) und $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Cu}_2\text{Cp}_3] \cdot 2\text{THF}$ (**2**). Die Strukturelemente in den Anionen von **1** und **2** sind neuartig. Die Cp-Liganden sind, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, jeweils η^2 an die Cu-Zentren gebunden. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die ausgeprägte Moleküldynamik in Lösung. Verbindungen des Typs $\text{LiCu}(\text{C}_5\text{R}_5)_2$ sind gute Cp-Überträger.

Keywords: Copper compounds; ‘Slipped-sandwich’ compounds; Diorganocuprate; NMR spectroscopy; Crown ether; Crystal structure; X-ray diffraction

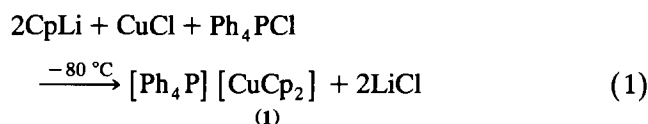
1. Einleitung

Die Entdeckung des Ferrocens hat eine intensive Suche nach vergleichbaren Verbindungen anderer Elemente ausgelöst [1]. So sind heute von vielen s-, p-, d- und f-Block-Elementen Verbindungen bekannt, in denen zwei Cyclopentadienyl-Liganden an ein Metallzentrum gebunden sind. Die Strukturen dieser Substanzen sind vielfältig und beinhalten η^1 - bis η^5 -gebundene Cp-Ringe (Cp = C_5H_5).

In der Reihe der 3d-Elemente sind lediglich beim Kupfer keine Dicyclopentadienyl-Verbindungen bekannt. Solche Spezies sind nicht nur von strukturellem Interesse, sondern auch im Rahmen der präparativen Chemie für die Übertragung von Cp-Liganden von Bedeutung. Im folgenden beschreiben wir die ersten Dicyclopentadienyl-Verbindungen des Kupfers.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von CpLi, CuCl und Ph_4PCl im Verhältnis 2 : 1 : 1 in Tetrahydrofuran (THF) bei -80°C liefert in guter Ausbeute Tetraphenylphosphonium-[di(cyclopentadienyl)-cuprat(I)] (**1**) [Gl. (1)].



Verbindung **1** ist in Lösung ausgesprochen thermolabil (Zers. oberhalb 0°C) und oxidationsempfindlich. Die orangefarbenen Kristalle von **1** sind deutlich stabiler; sie zersetzen sich bei etwa 20°C erst nach mehreren Stunden vollständig.

¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen zeigen, daß im $[\text{CuCp}_2]$ -Anion von **1** fluktuierende Cp-Ringe vorliegen. So findet man bei -80°C im ¹H-NMR-Spektrum drei scharfe Resonanzsignale ($\delta = 5.35, 5.45,$

[☆] Herrn Prof. Dr. H. Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Autor für Korrespondenz.

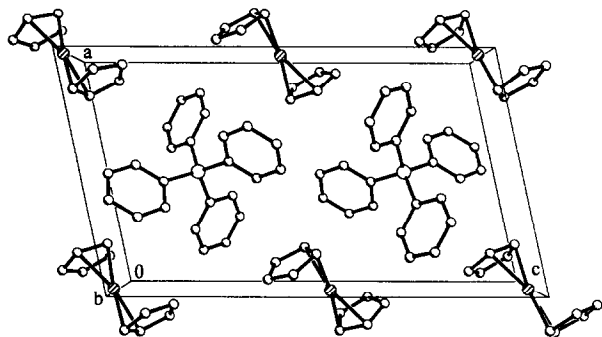


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt ist eine Ansicht der monoklinen Elementarzelle entlang der *b*-Achse (Raumgruppe *P2/c*). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

5.51 ppm) für die Ringprotonen im Verhältnis 1:2:2, die sich bei höheren Temperaturen (–60 bis –40 °C) zunächst verbreitern und schließlich bei –5 °C im gemeinsamen Schwerpunkt zu einem Singulett ($\delta = 5.50$ ppm) vereinigen. Im Einklang damit werden im ^{13}C -NMR-Spektrum (–80 °C) ebenfalls drei Signale beobachtet, die bei höheren Temperaturen zu einem Signal zusammenfallen ($\delta = 99.9$ ppm). Aufgrund der chemischen Verschiebung der Signale und der Linienform der temperaturabhängigen Spektren spricht dieses Verhalten für eine η^2 - oder η^3 -Koordination der Cp-Reste bei tiefer Temperatur und für dynamische Vorgänge bei höheren Temperaturen. Im ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet man wie erwartet ein Signal ($\delta = 23.9$ ppm) für das $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kation.

Eine denkbare Bildung der kürzlich erstmals beschriebenen Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{LiCp}_2]$ [2] aus den Edukten wird nicht beobachtet. Ein zur Kontrolle aufgenommenes ^7Li -NMR-Spektrum der Reaktionslösung liefert kein Signal für das Lithocen-Anion.

Die an einem Einkristall von Verbindung **1** vorgenommene Röntgenstrukturuntersuchung stützt die NMR-spektroskopisch gewonnenen Ergebnisse. Abb. 1 zeigt die monokline Elementarzelle. Die $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kationen liegen auf kristallographischen zweizähligen Achsen, während die $[\text{CuCp}_2]$ -Anionen fehlgeordnet auf kristallographischen Inversionszentren zu finden sind. In Abb. 2 ist die Struktur des $[\text{CuCp}_2]$ -Anions dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Interplanarwinkel sind in Tabelle 1 aufgelistet. Im Vergleich zu Ferrocen-analogen Strukturen mit D_{5d} - und D_{5h} -Symmetrie sind die Cp-Ringe parallel gegeneinander verschoben, so daß daraus eine η^2 -Koordination für jeden Cp-Ring resultiert. Der Abstand der beiden Cp-Ringe ist mit 411.9 pm deutlich größer als derjenige in anderen $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}$ -Strukturen [3], so daß eine gegenseitige sterische Hinderung der zwei Cp-Ringe nicht für die 'slipped-sandwich'-Anordnung in **1** verantwortlich sein kann. Die mittleren bindenden Cu–C-Abstände (218 pm) sind etwas kürzer als die Cu–C-Abstände in den

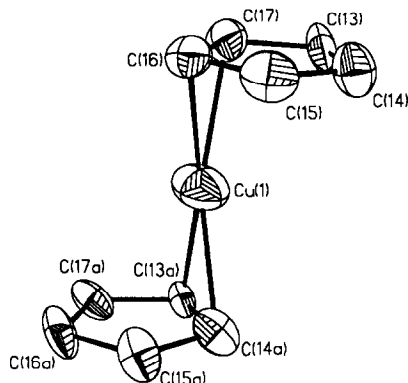
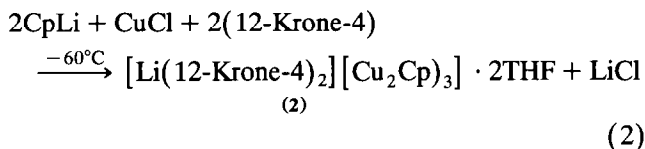


Abb. 2. Struktur des $[\text{CuCp}_2]$ -Anions von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

bekanntem Halbsandwich-Kupfer-Verbindungen (Mittelwerte liegen bei 221 pm) [4]. Die Anordnung der Kohlenstoffatome C(16) und C(17), bzw. C(13a) und C(14a) um das Cu-Zentrum liegt zwischen einer tetraedrischen und quadratisch-planaren Koordination [Diederwinkel (C(16), C(17), Cu) (C(13a), C(14a), Cu) = 44.2°]. Die im Anion von **1** vorliegende 'slipped sandwich'-Struktur wird nach unserem Kenntnisstand hier erstmals beobachtet.

Durch Umsetzung von CpLi, CuCl und 12-Krone-4 im Verhältnis 2:1:2 in THF bei –60 °C erhält man $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Cu}_2\text{Cp}_3] \cdot 2\text{THF}$ (**2**) [Gl. (2)].



Verbindung **2** läßt sich in Form farbloser Kristalle isolieren. Diese sind wesentlich empfindlicher als Kristalle von **1**, sie zersetzen sich oberhalb 0 °C innerhalb einiger Minuten. An Luft zersetzt sich **2** innerhalb von Sekunden. In Lösung ist **2** ähnlich stabil wie **1**.

^1H -NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, daß es sich bei **2** ebenfalls um eine hochdynamische

Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Interplanarwinkel (°) für **1**

(a) Bindungslängen			
Cu(1)–C(16)	214.6(30)	Cu(1)–C(13a)	219.5(30)
Cu(1)–C(17)	222.3(20)	Cu(1)–C(14a)	215.4(30)
Cu(1)–C(13)	273.9(30)	Cu(1)–C(15a)	266.6(30)
Cu(1)–C(14)	295.7(30)	Cu(1)–C(16a)	296.8(30)
Cu(1)–C(15)	263.7(30)	Cu(1)–C(17a)	271.9(30)
M(C(16), C(17))–M(C(13a), C(14a)) ^a		411.9	
(b) Interplanarwinkel			
(C(13)–C(17)) \wedge (C(13a)–C(17a))		3.6	
(Cu(1), C(16), C(17)) \wedge (Cu(1), C(13a), C(14a))		44.2	
(Cu(1), C(16), C(17)) \wedge (C(13)–C(17))		88.1	
(Cu(1), C(13a), C(14a)) \wedge (C(13a)–C(17a))		91.2	

^a M = Mittelpunkt.

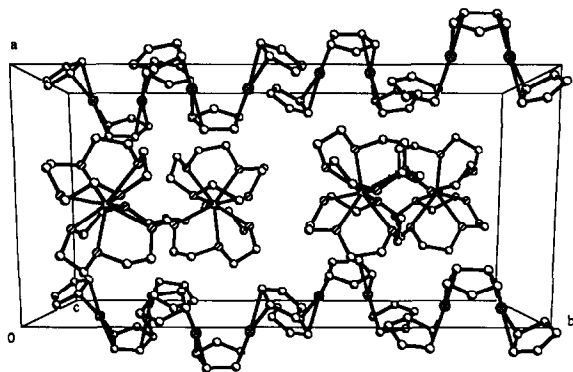


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall. Gezeigt ist eine Ansicht der monoklinen Elementarzelle entlang der *c*-Achse (Raumgruppe $P2_1/c$). Die THF-Moleküle und die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Verbindung handelt. So erhält man bei 0 °C neben den Signalen der Methylen-Protonen des Kronenethers und des THFs ein Singulett im für Cp-Protonen typischen Verschiebungsbereich ($\delta = 5.61$ ppm). Senkt man die Meßtemperatur, so erkennt man bei -40 °C eine Verbreiterung dieses Signals. Bei -60 °C tritt eine Aufspaltung in zwei breite, sich überlappende Signale ein, was für das Vorliegen von zwei unterschiedlich gebundenen Cp-Systemen spricht. Beim weiteren Absenken der Meßtemperatur auf -80 °C nimmt die Löslichkeit von **2** stark ab, so daß keine eindeutigen Informationen erhalten werden können.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt die in Gl. (2) formulierte Zusammensetzung. Abb. 3 zeigt die monokline Elementarzelle. Im $[\text{Cu}_2\text{Cp}_3]$ -Anion (Abb. 4, Tabelle 2) sind zwei von drei Cp-Liganden terminal η^2 an das jeweilige Kupferzentrum gebunden, der dritte Cp-Ring verbrückt die zwei Cu-Atome als *cis*- μ^2 - ($\eta^2 : \eta^2$)-Ligand. Der Cu–Cu-Abstand ist mit 262.1 pm größer als die Summe der Kovalenzradien [5], so daß eine bindende Wechselwirkung der Cu-Zentren ausgeschlossen werden kann [6]. Die Ebenen (Cu(1), C(11), C(12)) und (Cu(2), C(14), C(15)) stehen nahezu

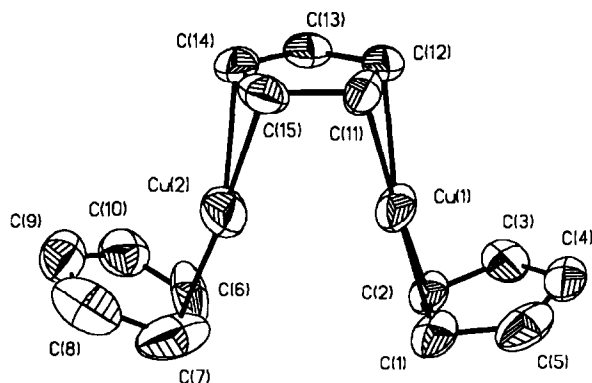


Abb. 4. Struktur des $[\text{Cu}_2\text{Cp}_3]$ -Anions von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Interplanarwinkel (°) für **2**

(a) Bindungslängen			
Cu(1)–Cu(2)	262.1(2)	Cu(2)–C(6)	213.0(10)
Cu(1)–C(1)	208.7(7)	Cu(2)–C(7)	209.8(11)
Cu(1)–C(2)	218.0(7)	Cu(2)–C(8)	248.3(11)
Cu(1)–C(3)	271.5(7)	Cu(2)–C(9)	274.0(11)
Cu(1)–C(4)	296.5(7)	Cu(2)–C(10)	255.5(11)
Cu(1)–C(5)	264.8(7)	Cu(2)–C(11)	286.8(11)
Cu(1)–C(11)	205.5(7)	Cu(2)–C(12)	334.9(11)
Cu(1)–C(12)	224.3(7)	Cu(2)–C(13)	303.6(11)
Cu(1)–C(13)	298.7(7)	Cu(2)–C(14)	227.4(11)
Cu(1)–C(14)	328.1(7)	Cu(2)–C(15)	207.5(7)
Cu(1)–C(15)	280.4(7)		
(b) Interplanarwinkel			
(C(1)–C(5))\Cu(1), C(1), C(2))			90.8
(C(11)–C(15))\Cu(1), C(11), C(12))			102.7
(C(11)–C(15))\Cu(2), C(14), C(15))			105.1
(C(6)–C(10))\Cu(2), C(6), C(7))			95.6

senkrecht auf der Ebene des jeweils zugehörigen terminalen Cp-Rings. Beim verbrückenden Cp-Rest liegen die Cu-Zentren etwas außerhalb der Ringperipherie, wofür vermutlich der Raumbedarf der terminalen Cp-Liganden verantwortlich ist.

Das $[\text{Cp}_2\text{Cu}]$ -Anion ist isoelektronisch zu Cp_2Zn [7] und Cp_2^*Zn [8] ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$); die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen unterscheiden sich jedoch deutlich. In der polymeren Struktur von Cp_2Zn ist jedes Zn-Atom von drei η^2 -gebundenen Cp-Einheiten umgeben, während in **1** das Cu-Zentrum offensichtlich mit zwei Cp-Liganden hinreichend koordinativ abgesättigt ist [9]. Das permethylierte Derivat Cp_2^*Zn liegt wie das $[\text{Cp}_2\text{Cu}]$ -Anion als monomere Einheit vor. Während in Cp_2^*Zn ein Cp^* -Rest η^5 - und der andere η^1 -gebunden vorliegt, sind im $[\text{Cp}_2\text{Cu}]$ -Anion beide Cp-Reste η^2 -gebunden.

Nach Überlegungen von Salzer [10] kommen für Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cp}_3\text{M}_2]$ drei Strukturprinzipien in Frage (Abb. 5). Beispiele für die Tripeldeckerstruktur **I** und die Strukturalternative **III** sind in der Literatur beschrieben worden [10,11]. Das von uns hier beschriebene $[\text{Cp}_3\text{Cu}_2]$ -Anion ist der erste Vertreter des Strukturtyps **II**, wenn man geringfügige Abweichungen in der Haptizität erlaubt [12].

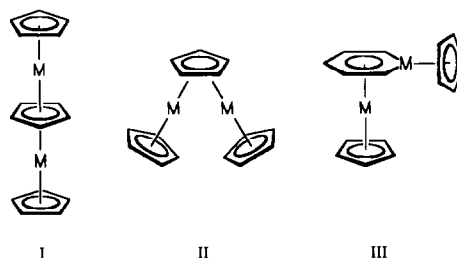


Abb. 5. Strukturisomere der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}_2]$.

Tabelle 3
Kristallographische Daten

Parameter	1	2
Summenformel	C ₃₄ H ₃₀ CuP	C ₃₉ H ₆₃ Cu ₂ LiO ₁₀
Molmasse	533.09	825.91
Farbe	orange	farblos
Temperatur (K)	173(2)	173(2)
Kristallgröße (mm)	0.50 × 0.30 × 0.10	0.80 × 0.40 × 0.15
Elementarzelle	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.357(3)	11.824(3)
<i>b</i> (Å)	7.395(2)	23.603(12)
<i>c</i> (Å)	17.813(5)	15.217(9)
β (°)	102.38(2)	101.16(4)
<i>V</i> (Å ³)	1332.6(6)	4167(3)
<i>Z</i>	2	4
Diffraktometer	Siemens P2 ₁	Siemens P2 ₁
Programme	Siemens SHELXTL plus/SHELXL-93	Siemens SHELXTL plus/SHELXL-93
<i>d</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.329	1.317
μ (mm ⁻¹)	0.90	1.073
<i>F</i> (000)	556	1752
2 θ _{max} (°)	55	54
Gemessene <i>hkl</i>	+ <i>h</i> , + <i>k</i> , ± <i>l</i>	+ <i>h</i> , + <i>k</i> , ± <i>l</i>
Absorptionskorrektur	semi-empirisch mittels ψ -scans	semi-empirisch mittels ψ -scans
Gemessene Reflexe	3236	7938
Unabhängige Reflexe	3070	7574
Reflexe (<i>F</i> ₀ > 4 σ (<i>F</i> ₀))	1024	3684
Parameter	171	469
Restraints	176	0
<i>R</i> _{F₂} -Wert für Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4 σ (<i>F</i> ₀)	0.089	0.087
<i>R</i> _F -Wert (für alle Reflexe)	0.204	0.3071
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.3	0.8

Tabelle 4
Atomkoordinaten (×10⁴) und isotrope Schwingungsparameter *U*_{iso} oder *U*_{eq}^a [Å² × 10³] für 1

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cu(1)	9976(5)	15450(5)	5112(3)	67(1)
P(1)	5000	4761(3)	2500	28(1)
C(1)	3932(3)	1922(5)	3138(2)	32(2)
C(2)	2979(4)	629(4)	3186(2)	35(2)
C(3)	1760(3)	678(4)	2675(2)	34(2)
C(4)	1493(3)	2019(5)	2117(2)	39(2)
C(5)	2446(4)	3312(4)	2069(2)	31(1)
C(6)	3666(3)	3264(4)	2580(2)	29(1)
C(7)	6487(4)	7372(5)	3363(2)	37(2)
C(8)	6853(3)	8522(5)	3990(2)	43(2)
C(9)	6155(4)	8502(5)	4575(2)	43(2)
C(10)	5092(4)	7331(6)	4534(2)	37(2)
C(11)	4727(3)	6181(5)	3907(2)	34(2)
C(12)	5424(4)	6202(5)	3322(2)	30(1)
C(13)	9294(16)	13956(24)	6380(5)	43(5)
C(14)	9459(17)	12285(18)	6019(10)	46(5)
C(15)	8747(23)	12381(22)	5244(9)	48(5)
C(16)	8143(22)	14111(27)	5126(7)	41(5)
C(17)	8481(19)	15085(15)	5828(10)	43(4)
C(13a)	11578(24)	17247(22)	4947(6)	35(5)
C(14a)	11786(23)	15464(19)	4701(10)	42(5)
C(15a)	11139(21)	15307(18)	3916(9)	43(5)
C(16a)	10532(17)	16992(24)	3676(6)	45(6)
C(17a)	10803(16)	18192(13)	4313(9)	38(4)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij} Tensors.

In ersten Untersuchungen konnten wir zeigen, daß sich ganz allgemein Verbindungen der Zusammensetzung $\text{LiCu}(\text{C}_5\text{R}_5)_2$ [13] sehr gut als Cp-Überträger eignen [14]. Die Cp-Systeme in diesen Verbindungen

lassen sich des weiteren mit Luftsauerstoff zu Dihydropentafulvalen-Derivaten kuppeln [15]. Ziel zukünftiger Experimente ist es, das Synthesepotential von Dicyclopentadienyl-Cupraten genauer auszuloten.

Tabelle 5
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Schwingungsparameter U_{iso} oder U_{eq}^a [$\text{Å}^2 \times 10^3$] für 2

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	604(1)	8166(1)	2204(1)	59(1)
Cu(2)	549(1)	9263(1)	1937(1)	70(1)
C(1)	-546(6)	8008(4)	3057(6)	51(2)
C(2)	-1158(7)	7882(4)	2171(6)	52(2)
C(3)	-966(7)	7313(4)	2012(7)	60(2)
C(4)	-278(7)	7079(4)	2780(8)	68(3)
C(5)	-18(7)	7500(5)	3428(7)	65(3)
C(6)	-1217(9)	9508(4)	1733(12)	100(5)
C(7)	-611(12)	9679(7)	2601(10)	109(5)
C(8)	-64(9)	10195(6)	2442(9)	86(3)
C(9)	-396(8)	10317(4)	1574(9)	73(3)
C(10)	-1071(9)	9914(5)	1171(7)	70(3)
C(11)	2181(6)	8367(3)	1912(5)	43(2)
C(12)	1641(6)	8113(4)	1118(5)	47(2)
C(13)	1236(6)	8533(4)	483(5)	48(2)
C(14)	1585(7)	9052(4)	868(6)	53(2)
C(15)	2138(7)	8970(4)	1746(6)	53(2)
Li(1)	5248(10)	8445(6)	-1294(8)	44(3)
O(1)	4884(4)	8065(2)	119(3)	39(1)
O(2)	4913(4)	9204(2)	-336(3)	40(1)
O(3)	3684(4)	8975(2)	-2030(3)	42(1)
O(4)	3657(4)	7839(2)	-1601(3)	41(1)
O(5)	6187(4)	7580(3)	-1250(4)	63(2)
O(6)	7104(5)	8568(3)	-451(4)	67(2)
O(7)	6253(5)	9201(3)	-1977(4)	65(2)
O(8)	5339(4)	8205(3)	-2766(4)	53(2)
C(16)	4435(6)	8483(3)	656(5)	42(2)
C(17)	5074(6)	9029(3)	571(5)	46(2)
C(18)	3834(6)	9490(3)	-649(5)	43(2)
C(19)	3669(7)	9524(3)	-1637(5)	46(2)
C(20)	2597(6)	8688(3)	-2135(5)	46(2)
C(21)	2822(6)	8078(3)	-2305(5)	43(2)
C(22)	3193(6)	7680(3)	-847(5)	44(2)
C(23)	4165(6)	7575(3)	-75(5)	44(2)
C(24)	7364(8)	7581(5)	-868(9)	92(4)
C(25)	7528(8)	7988(5)	-165(6)	76(3)
C(26)	7878(8)	8872(5)	-854(8)	90(4)
C(27)	7271(8)	9358(4)	-1279(10)	99(4)
C(28)	6491(12)	9055(5)	-2798(8)	103(4)
C(29)	5579(10)	8706(6)	-3259(7)	94(4)
C(30)	6034(8)	7736(5)	-2847(7)	79(3)
C(31)	5902(9)	7343(5)	-2184(8)	81(3)
O(10)	4163(38)	11045(12)	-4532(14)	368(19)
C(32)	5015(26)	10855(20)	-3888(22)	377(30)
C(33)	4653(26)	10643(11)	-3268(13)	203(11)
C(34)	3478(28)	10553(15)	-3670(20)	264(17)
C(35)	3279(29)	10742(16)	-4508(26)	318(25)
O(11)	1800(14)	8397(6)	-4593(9)	155(4)
C(36)	673(18)	8571(11)	-4550(10)	149(8)
C(37)	558(25)	9176(10)	-4845(13)	175(10)
C(38)	1651(25)	9278(14)	-5144(20)	227(13)
C(39)	2387(22)	8813(9)	-4946(17)	187(10)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

3. Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Sämtliche Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Firma Bruker, Typ AM-300: ^1H -NMR (300.1 MHz) ext. TMS; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz) ext. TMS; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz) ext. 85%-ige H_3PO_4 .

Die Kristallographischen Daten sind in Tabelle 3 aufgelistet; die Atomkoordinaten für **1** und **2** in den Tabellen 4 und 5.

3.1. Synthese von Verbindung **1**

$[\text{CpLi}]$ (0.17 g, 2.37 mmol), CuCl (0.11 g, 1.10 mmol) und Ph_4PCl (0.43 g, 1.14 mmol) werden bei -80°C langsam mit 10 ml THF versetzt. Die blaßgelbe Suspension wird auf -5°C erwärmt und 1 h gerührt. Lagert man die nun orangefarbene Lösung bei -34°C , erhält man nach ca. 5 d orangefarbene Kristalle von **1**. Ausbeute: 0.37 g (63%). ^1H -NMR (-5°C , THF- d_8) δ : 5.50 (s, 10H, CpH); 7.35–7.41 (m, 12H, *m*-, *p*-PhH); 7.46–7.52 (m, 8H, *o*-PhH) ppm. ^1H -NMR (-80°C , THF- d_8) δ : 5.35 (s, 1H, CpH); 5.45 (s, 2H, CpH); 5.51 (s, 2H, CpH); 7.44–7.55 (m, 20H, PhH) ppm. ^{13}C -NMR (0°C , THF- d_8) δ : 99.1 (s, Cp); 118.2, 119.4 [d, $^1J_{\text{PC}} = 87.9$ Hz, Ph(*ipso*-C)]; 131.2, 131.4 [d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, Ph(*ortho*-C)]; 135.8, 135.9 [d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, Ph(*meta*-C)]; 136.2 [s, Ph(*para*-C)] ppm. ^{13}C -NMR (-80°C , THF- d_8) δ : 97.3, 98.6, 99.6 (3s, Cp); 118.2, 119.4 [d, $^1J_{\text{PC}} = 87.9$ Hz, Ph(*ipso*-C)]; 131.2, 131.4 [d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, Ph(*ortho*-C)]; 135.8, 135.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, Ph(*meta*-C)]; 136.2 [s, Ph(*para*-C)] ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (0°C , THF- d_8) δ : 23.5 (s, pH_4P^+) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (-80°C , THF- d_8) δ : 23.5 (s, Ph_4P^+) ppm.

3.2. Synthese von Verbindung **2**

$[\text{CpLi}]$ (0.49 g, 6.71 mmol) und CuCl (0.33 g, 3.35 mmol) werden bei -60°C mit 10 ml THF versetzt. Man erwärmt auf -40°C und rührt, bis eine Lösung vorliegt. Anschließend wird 12-Krone-4 (1.20 g, 6.81 mmol) zugetropft. Nach einigen Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach weiterer Erwärmung auf 0°C wird 2 h gerührt. Die Suspension wird mit 40 ml THF versetzt und filtriert. Durch Lagerung des Filtrats bei -34°C erhält man **2** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle. Schmp.: 0°C (Zers.). Ausbeute: 0.49 g (35%). ^1H -NMR (0°C , THF- d_8) δ : 1.77 (m, THF); 3.59 (s, 12-Krone-4); 3.59 (m, THF); 5.61 (s, CpH) ppm. ^1H -NMR (-60°C , THF- d_8) δ : 1.78 (m, THF); 3.58 (s, 12-Krone-4); 3.65 (m, THF); 5.50 (br. s, CpH); 5.62 (br. s, CpH) ppm [16].

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) J.P. Collman, L.S. Hegeudus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, PA, 1987, S. 168–174; (b) C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometalchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1993, S. 374–382.
- [2] (a) S. Harder und M.H. Prosenc, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1830; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1744; (b) L.A. Paquette, W. Bauer, M.R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel und P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8776.
- [3] Zum Vergleich: Cp_2Fe 332 pm, Cp_2Co 340 pm und Cp_2Ni 360 pm. Siehe auch: (a) E.O. Fischer und W. Pfab, *Z. Naturforsch. Teil B*, 7 (1952) 377; (b) W. Bünder und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) 65; (c) P. Seiler und J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 1068; (d) P. Seiler und J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 2255.
- [4] (a) M.J. Hampden-Smith, T.T. Kostas, M. Paffett, J.D. Farr und H.-K. Shin, *Chem. Mater.*, 2 (1990) 636; (b) C. Zybill und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 2489; (c) T.P. Hanusa, T. Ulibarri und W.J. Evans, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 41 (1985) 1036; (d) L.T.J. Delbaere, D.W. McBride und R.B. Ferguson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26 (1970) 515; (e) F.A. Cotton und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2353.
- [5] Der Cu–Cu-Abstand beträgt im Metall 256.0 pm.
- [6] Für eine Übersicht über Verbindungen mit kurzen Cu–Cu-Abständen siehe: K.M. Merz, Jr. und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2120.
- [7] P.H.M. Budzelaar, J. Boersma, G.J.M. van der Kerk, A. Spek und A.J.M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 123.
- [8] R. Blom, J. Boersma, P.H.M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H.V. Volden und J. Weidlein, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 40 (1986) 113.
- [9] Vergleich der Ionenradien: Cu^+ 60 pm, Zn^{2+} 74 pm. S.a.: R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32 (1976) 751.
- [10] U. Bertling, U. Englert und A. Salzer, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1026; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1003.
- [11] Für Tripeldeckerverbindungen mit μ -Cp-Liganden siehe: (a) H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.*, 2 (1972) 249; (b) A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 949; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 930; (c) G.E. Herberich, U. Englert, F. Marken und P. Hofmann, *Organometallics*, 12 (1993) 4039.
- [12] Vergleichbare Spezies mit *cis*- μ -Cp-Liganden sind von H. Werner vorgestellt worden, sie besitzen jedoch nicht die im Strukturtyp **II** geforderte Zusammensetzung aus zwei Metallzentren und drei Cp-Einheiten. H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- [13] In der Regel handelt es sich um Gemische aus zwei Äquivalenten $\text{R}_5\text{C}_5\text{Li}$ und einem Äquivalent CuCl .
- [14] In Reaktionen von $\text{LiCuCp}_2^{\ddagger}$ [$\text{Cp}^{\ddagger} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{tBu})_2$, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{Allyl})$] mit Alkylhalogeniden $\text{R}'\text{Br}$ ($\text{R}' = \text{Bu}$, Allyl) erhält man in guten bis sehr guten Ausbeuten die C–C-Verknüpfungsprodukte $\text{Cp}^{\ddagger}\text{R}'$. W. Wieland und P. Jutzi, unveröffentlicht.
- [15] So erhält man beispielsweise durch Umsetzung von $\text{LiCu}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{tBu})_2)_2$ mit Luftsauerstoff bei -80°C das Dihydropentafulvalen-Derivat $\{(\text{tBu})_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2$ als Isomerenmisch. Siehe Lit. [14].
- [16] Aufgrund der Luftempfindlichkeit konnten von **1** und **2** keine befriedigenden CH-Analysen erhalten werden.