

Abb. 1. Projektion der AgO_4 -Baueinheit auf die durch Sauerstoff definierte Ebene mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]. Symmetrieequivalente Atome sind durch kleine lateinische Buchstaben gekennzeichnet. Der Winkel $\text{Ag}-\text{O1}-\text{Agb}$ beträgt 108.7° . Der kürzeste $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstand liegt bei 304 pm. Maximale Standardabweichungen: 3 pm (Bindungslängen) und 0.8° (Bindungswinkel).

mit 197.6 pm am kürzesten. Der mittlere $\text{Ag}-\text{O}$ -Abstand liegt mit 202 pm auffällig nahe dem entsprechenden Wert im isotypen Au_2O_3 (201 pm)^[6]. Die Abstandsunterschiede innerhalb der AgO_4 -Gruppe stimmen qualitativ mit denjenigen in Au_2O_3 überein. Allerdings ist der für Au_2O_3 diskutierte *trans*-Effekt in Ag_2O_3 nicht feststellbar.

Die Existenz von Ag_2O_3 kontrastiert auffällig mit dem bereits erwähnten Mangel an ternären Oxiden mit höherwertigem Silber und unterstreicht nachdrücklich unsere Auffassung, daß der Bildung solcher Oxide keine prinzipiellen, etwa in der chemischen Natur von Silber begründeten, Hindernisse entgegenstehen.

Eingegangen am 25. Juni,
in veränderter Fassung am 20. Juli 1984 [Z 898]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
 Ag_2O_3 : 12002-97-0.

- [1] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 501; R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *ibid.* 57 (1970) 305.
- [2] In Einzelfällen ist es gelungen, höherwertiges Silber in oxidischen Systemen durch Komplexbildung zu stabilisieren; vgl. zum Beispiel $\text{K}_2\text{Ag}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: R. Masse, A. Simon, *J. Solid State Chem.* 44 (1982) 201.
- [3] Literaturübersicht über binäre Silberoxide mit der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O}_{x+1}$: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber B1*, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 102.
- [4] I. Náray-Szabo, K. Popp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 286; C. H. Wong, T. H. Lu, C. N. Chen, T. I. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 3257.
- [5] Fdd2; $a = 1287.3(8)$, $b = 1047.7(8)$, $c = 366.0(4)$ pm (Ausgleichsrechnung über 25 Guinier-Reflexe); $Z = 8$; Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2, $\text{MoK}\alpha$; Datensammlung bei -25°C : 194 unabhängige Strukturfaktoren [168 mit $F > 3\sigma(F)$]; $R = 0.076$, $R_w = 0.062$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1435.

Nonacarbonyl-bis(μ_3 -fluormethylidin)triseisen: Bildung eines Biscarbin-Clusters aus Carbonyleisen und Tribromfluormethan

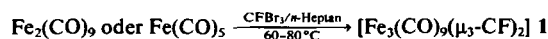
Von Dieter Lentz*, Irene Brüdgam und Hans Hartl

Bismethylidinkomplexe vor allem von Cobalt und Rhodium sind während der letzten Jahre intensiv untersucht

[*] Dr. D. Lentz, I. Brüdgam, Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

worden^[1], nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung bei der Acetylen-spaltung, Acetylenmetathese und dem Fischer-Tropsch-Prozeß. $[(\mu_3\text{-CF})\text{Co}(\text{CO})_3]_3$, seine Derivate^[2] und die daraus durch Metallaustausch erhaltenen Hetero-Cluster^[3] waren bisher die einzigen Fluormethylidinkomplexe. Nach der 18-Elektronenregel oder den Wade-Regeln^[4] kann im analogen Fe-Cluster ein weiterer CF-Ligand gebunden werden, was zu einem trigonal-bipyramidalen Eisen-Kohlenstoff-Cluster führen sollte. Im Gegensatz zu zahlreichen Verbindungen mit $\text{Co}_3(\text{CR})_2$ -System war $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-COCH}_3)]$ bisher die einzige Verbindung mit einer $\text{Fe}_3(\text{CR})_2$ -Einheit^[5].

Bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit CFBr_3 entsteht 1 (Ausbeute 2–3%) als Hauptprodukt der in Hexan löslichen Stoffe.



Die in Spuren vorhandenen, in Hexan löslichen Nebenprodukte lassen sich leicht durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Merck 0.5 mm, Hexan) abtrennen. 1 erwies sich aufgrund seiner spektroskopischen Daten^[6] als Bis(fluormethylidin)komplex. Das Vorliegen des isomeren Difluoracetylenkomplexes konnte insbesondere durch die extreme Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Resonanz des Carbinkohlenstoffatoms ($\delta = 365.8$, $^1J_{\text{CF}} = 452$ Hz) ausgeschlossen werden. Die sehr große ^{19}F - ^{13}C -Kopplungskonstante weist auf einen starken s-Anteil in der CF-Bindung hin. Die Fluorresonanz der CF-Gruppe liegt mit $\delta = 69.5$ in einem für CF-Verbindungen unüblichen Bereich und zeigt besonders deutlich den Einfluß des Metallgerüsts auf die CF-Bindung.

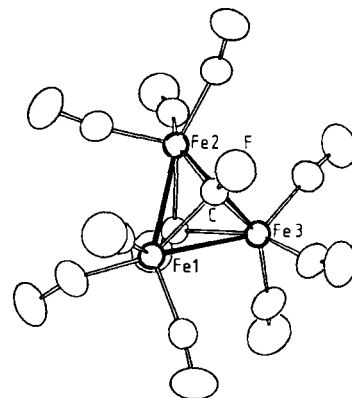


Abb. 1. Molekülstruktur von 1. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $\text{Fe}-\text{Fe}$ 253.6–254.4(2), $\text{Fe}-\text{CF}$ 189.4–194.9(4), $\text{C}-\text{F}$ 135.4(4), $\text{Fe}-\text{C}$ (in der Fe_3 -Ebene) 178–179(2), $\text{Fe}-\text{C}$ (oberhalb und unterhalb der Fe_3 -Ebene) 182.5–187.9(4), $\text{Fe}\cdots\text{C}$ 295–301(2), $\text{C}-\text{O}$ 104–116(2); $\text{Fe}-\text{CF}-\text{Fe}$ 82.6–84.0(2), $\text{C}-\text{Fe}-\text{C}$ 93.0–99.7(3), $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ 165.0–174.0(10).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[7] bilden die beiden CF-Liganden und die drei Eisenatome eine trigonale Bipyramide mit den CF-Liganden in den axialen Positionen (Abb. 1). Drei der Carbonylliganden befinden sich in der Fe_3 -Ebene, je drei weitere oberhalb und unterhalb der Ebene, die eine Spiegelebene des Moleküls bildet. Die Symmetrie des Moleküls ist angenähert $3/m$ (C_{3h}). Die neun CO-Liganden sind endständig; Carbonylbrücken liegen nicht vor. Jedes Eisenatom ist verzerrt quadratisch-pyramidal von drei CO- und zwei CF-Liganden koordiniert. Weitere CO-Liganden, die wegen ihrer großen $\text{Fe}\cdots\text{C}$ -Abstände nicht mehr als gebunden betrachtet werden, ergänzen diese Anordnungen zu verzerrten Oktaedern (Abb. 1). Die drei $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CF})_2$ -Oktaeder sind über gemeinsame

Flächen (inverse Cs_{11}O_3 -Struktur^{[8])} zum Dreikern-Cluster 1 mit einer gemeinsamen CF–CF-Kante verknüpft.

Der Fe_3 -Cluster besitzt zwei unterschiedliche, über eine Spiegelebene verknüpfte Punktlagen jeweils mit dem Populationsparameter 1/2 (Abb. 2). Das CO/CF-Molekülgerüst ist dabei in beiden Anordnungen nahezu identisch; lediglich die Positionen der drei Carbonyl-C-Atome in der Fe_3 -Ebene sind so unterschiedlich (Abstand der C-Atompaare: 52–64(2) pm), daß sie als Splitatomelagen verfeinert werden konnten. Die beiden Anordnungen sind durch eine geringfügige kooperative Verschiebung der Fe-Atome innerhalb der Oktaeder ineinander überführbar. Eine Fehlordnung durch Rotation des Fe_3 -Dreiecks im Molekül, wie sie für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ aufgrund von Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren vorgeschlagen wurde^[9], erscheint auch hier möglich. Die geringe Anisotropie der Temperaturfaktoren der Fe-Atome und das Mößbauer-Spektrum^[10] machen allerdings im vorliegenden Fall eine dynamische Fehlordnung unterhalb 300 K unwahrscheinlich. Ob es sich bei der beobachteten Fehlordnung um Domänenzwillinge oder statistische Fehlordnung handelt, kann derzeit noch nicht entschieden werden. In $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{As}_2]$ ^[11] und in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^[12] sind in festem Zustand die strukturellen Verhältnisse analog: Die Fe_3 -Dreiecke sind auf zwei gleichwertige Lagen statistisch so verteilt, daß die Ligandenanordnung dabei nahezu unverändert bleibt.

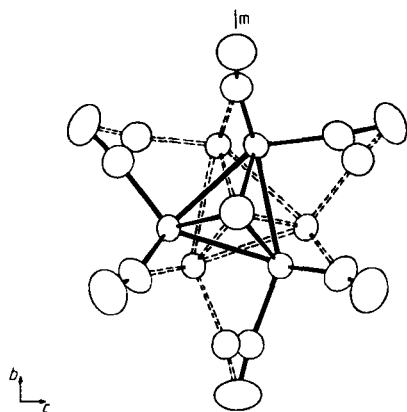


Abb. 2. Fehlorientierte Struktur von 1: Projektion auf die Ebene bc. Die beiden Teilstrukturen (gestrichelte und durchgezogene Linien) sind durch die Spiegelebene in $z = 1/4$ ineinander überführbar.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] findet man nur ein Triplet der Carbonylkohlenstoffatome, die somit innerhalb der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Dies belegt eine nicht-starre Struktur in Lösung. Auch in Lösung liegen nach IR-Daten^[6] keine Carbonylbrücken vor. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung waren Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Messungen zur Aufklärung der Austauschprozesse nicht möglich.

Eingegangen am 13. August,
in veränderter Fassung am 13. Dezember 1984 [Z 964]

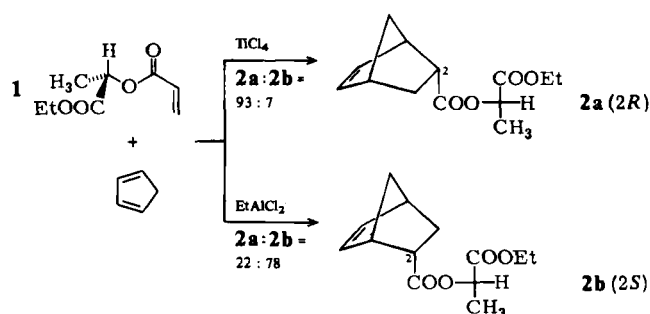
- [1] A. D. Clauss, J. R. Sharpley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619, zit. Lit.: R. D. W. Kammitt, D. R. Russel in G. Wilkinson: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1982, S. 162 ff, zit. Lit.
- [2] W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. Reed, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. London* 1961, 169; B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 73; P. A. Dawson, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1762.
- [3] H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2385; H. Beurich, R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *ibid.* 115 (1982) 2409.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [5] W.-K. Wong, K. W. Chin, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1557.

- [6] 1: orange Kristalle, $\text{Fp} = 143\text{--}144^\circ\text{C}$, in organischen Lösungsmitteln löslich. 1 sublimiert bei $60^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$; MS (Massenzahlen bezogen auf ^{56}Fe): m/z 482 (M^+), 454 ($M^+ - \text{CO}$), 426 ($M^+ - 2\text{CO}$), 398 ($M^+ - 3\text{CO}$), 370 ($M^+ - 4\text{CO}$), 342 ($M^+ - 5\text{CO}$), 314 ($M^+ - 6\text{CO}$), 286 ($M^+ - 7\text{CO}$), 258 ($M^+ - 8\text{CO}$), 230 ($M^+ - 9\text{CO}$) und weitere kleinere Fragmente; IR (KBr): 2057 (vs), 2009 (vs), 1989 (vs) (CO), 1166 (m), 1125 (m), 713 (s), 596 (m), 554 (s), 507 (w), 451 (w), 428 (w), 404 (s), 383 (vw) cm^{-1} ; IR (n-Hexan): 2061 (vs), 2041 (vs), 2004 (s) (CO) cm^{-1} ; Raman (fest): 98 (vs), 115 (vs), 192 (w), 242 (s), 252 (vs), 419 (s), 427 (m), 507 (w), 1975 (w), 1988 (m), 2029 (s), 2038 (s), 2048 (w), 2102 (s) cm^{-1} ; ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2 , CFCl_3 ext.): $\delta = 69.5$; ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS ext.): $\delta = 206.3$ (CO, $^1J(\text{CF}) = 5\text{ Hz}$), 365.8 (CF, $^1J(\text{CF}) = 452\text{ Hz}$).
- [7] 1: Cmc, $a = 1101.7(3)$, $b = 1313.2(4)$, $c = 1068.1(4)\text{ pm}$, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 2.07\text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.031$ ($\text{MoK}\alpha = 71.06\text{ pm}$, 945 Reflexe, davon 798 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur ($\mu = 29.0\text{ cm}^{-1}$), anisotrope Temperaturfaktoren, 171 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51169, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. Simon, E. Westerberg, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1105; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 187.
- [9] H. Dorn, B. H. Hanson, E. Motell, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L71.
- [10] D. Lentz, B. Perscheid, unveröffentlicht.
- [11] L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski, D. W. McBride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 307.
- [12] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1351.

Zum Mechanismus der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion: Erste Kristallstrukturanalyse eines Lewis-Säure-Komplexes eines chiralen Dienophils**

Von Thomas Poll, Joachim O. Metter und
Günter Helmchen*

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Dienen an chirale Acrylsäureester eignet sich gut zur enantioselektiven Herstellung wichtiger Synthesebausteine^[1]. Wir fanden kürzlich, daß mit äußerst preiswerten Acrylsäureestern von Alkylactaten wie 1^[2], bereits sehr hohe Stereoselektivität erzielt werden kann^[3]. Im Gegensatz zu anderen Dienophilen reagiert 1 mit Cyclopentadien^[4] in Abhängigkeit von der Lewis-Säure zu verschiedenen konfigurierten *endo*-Addukten („Stereodichotomie“): Mit TiCl_4 wird bevorzugt 2a, mit EtAlCl_2 ^[5] dagegen bevorzugt das Diastereomer 2b gebildet (Schema 1)^[6].



Schema 1. Stereodichotomie in der Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktion (-63°C ; oberer Pfeil: 0.7 Äquiv. TiCl_4 , CH_2Cl_2 /n-Hexan (1:1); unterer Pfeil: 2.5 Äquiv. EtAlCl_2 , CH_2Cl_2).

* Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. T. Poll
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dipl.-Chem. J. O. Metter
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Resultate wurden am 28. August 1984 auf der 5th Int. Conf. Org. Synth. in Freiburg vorgelesen (G. H.). Für die Überlassung des Programms SCHAKAL danken wir Dr. E. Keller, Freiburg.