

belle 1 enthält wichtige physikalische Daten charakteristischer Verbindungen.

Eingegangen am 14. Juni 1988 [Z 2813]

- [1] a) A. Bosum, S. Blechert, *Angew. Chem.* 100 (1988) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 558; b) S. E. Denmark, M. A. Harmata, K. S. White, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4031; c) A. Padwa, S. P. Craig, U. Chiacchio, D. N. Kline, *ibid.* 53 (1988) 2231; d) G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* 121 (1988) 431 sowie frühere Arbeiten dieser Gruppen und dort zit. Lit.
- [2] a) Neuere Übersichten: D. L. Boger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2869; D. L. Boger, S. N. Weinreb: *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1987; b) zur unvollständig beschriebenen Reaktion von Allen mit einem 1,2,4,5-Tetrazin siehe R. A. Carboni, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4342; c) kürzlich wurde über die intramolekulare Cycloaddition eines Moleküls mit einer Allen- und einer 1,2-Diazineinheit berichtet: D. L. Boger, S. M. Sakya, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 1445. – Anmerkung bei der Korrektur (5. Okt. 1988): Eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf von 3 unter Hochdruckbedingungen wurde kürzlich publiziert: D. L. Boger, K. D. Robarge, *ibid.* 53 (1988) 3373.
- [3] Übersicht: T. L. Gilchrist, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 53.
- [4] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 916; F. J. Weiberth, S. S. Hall, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5308.
- [5] MO-Koeffizienten von Methoxyallen: M. Yoshida, Y. Hidaka, Y. Nawata, J. M. Rudzinski, E. Osawa, K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1232.
- [6] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 1179.
- [7] Siehe dazu a) E. J. Chrystal, T. L. Gilchrist, W. Stretch, *J. Chem. Res. (S)* 1987, 180; *J. Chem. Res. (M)* 1987, 1563 sowie frühere Arbeiten dieser Gruppe; b) C. Hippeli, H.-U. Reißig, *Synthesis* 1987, 77; siehe auch Umwandlungen der verwandten Isoxazoline: V. Jäger, I. Müller, R. Schohe, M. Frey, R. Ehrler, B. Häfele, D. Schröder, *Lect. Heterocycl. Chem.* 8 (1985) 79, zit. Lit.
- [8] A. Padwa, U. Chiacchio, D. N. Kline, J. Perumattam, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2238.
- [9] Zur Bildung von Azapyrylium-Salzen siehe Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, R. F. Kingma, F. van Bolhuis, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5722, zit. Lit.
- [10] T. W. Thompson, *Chem. Commun.* 1968, 533.

## Tetrakis[bis(trimethylsilyl)ethin]dieisen\*\*

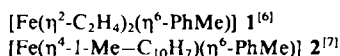
Von Hartmut Schäufele, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck\*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

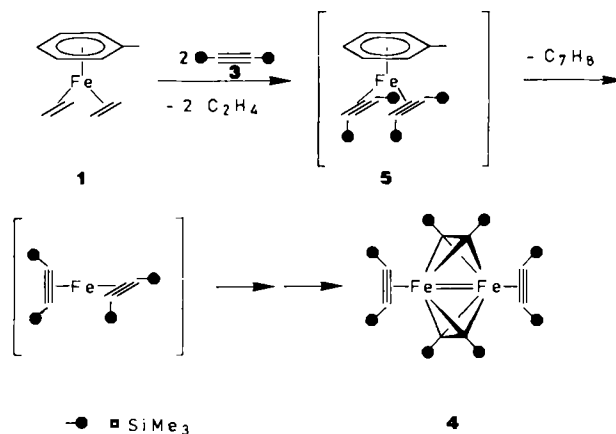
Die Existenz homoleptischer Alkinübergangsmetall-Cluster ist unseres Wissens bislang nur mit einem Beispiel zweifelsfrei belegt, dem Tris[bis(trimethylsilyl)ethin]diplatin<sup>[2]</sup>, das nach den Spektren eine Dimetallatetrahedranstruktur hat. Da derartige Cluster als Zwischenprodukte bei katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen von Alkinen mit Übergangsmetallen von erheblicher Bedeutung sind, hat es nicht an Versuchen zur Synthese weiterer Komplexe dieses Typs gefehlt. Dabei wurde unter anderem die Metallatomchemie eingesetzt<sup>[3]</sup>, was insbesondere bei Eisen unerwartete Ergebnisse lieferte. So entsteht bei der Kokondensation von Eisenatomen mit 2-Butin Decamethylferrocen<sup>[4]</sup> und mit Bis(trimethylsilyl)ethin wurde ein Produkt variabler Zusammensetzung ( $[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_2]_x$ ,  $x = 1.8\text{--}4.0$ ) erhalten<sup>[5]</sup>.

Die über eine Metallatomreaktion gut zugänglichen, reaktiven Eisenkomplexe 1 und 2 reagieren mit Alkinen un-

ter katalytischer Cyclotrimerisierung. Dies gilt jedoch nicht für Bis(trimethylsilyl)ethin 3<sup>[1]</sup>. Läßt man Gemische



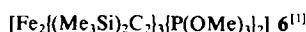
aus 1 oder 2 und 3 bei Raumtemperatur mehrere Tage ruhig stehen, kristallisiert 4 (Tetrakis[bis(trimethylsilyl)ethin]dieisen) fast analysenrein in großen, schwarzglänzenden Kristallen, die als einzige Verunreinigung 0.1 bis maximal 0.3% metallisches Eisen enthalten.



Die Ausbeute liegt zwischen 70 und 98%, unabhängig davon, welche der Reaktionskomponenten im Überschuß vorhanden ist. 4 ist bei Raumtemperatur in den gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich und als Feststoff nur wenig luftempfindlich. Zur Reinigung von metallischem Eisen wird 4 in großen Volumina Toluol bei 80°C aufgenommen, die Lösung mit Ferritstückchen gerührt und filtriert. Bei 20°C kristallisiert 4 wieder aus. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt 4 zwei Singulets bei  $\delta = 0.3$  und  $-0.2$  im Verhältnis 1:1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit von 4 nicht erhalten werden.

Die fast quantitative Bildung von 4 aus 1 oder 2 und 3 erklärt sich zwanglos, wenn man als Intermediat das Bis(alkin)(toluol)eisen 5 annimmt.

Normalerweise lagern Verbindungen vom Typ 5 zu Ferrocen um<sup>[1]</sup>, ein Reaktionsweg der im Fall von 3 als Alkinligand durch die großen Substituenten verbaut wird. Wird stattdessen der Toluolligand abgespalten, entsteht ein Bis(alkin)eisen, das über mindestens eine weitere Zwischenstufe formal dimerisiert. Die Existenz einer weiteren Zwischenstufe folgt aus einem Abfangexperiment mit Trimethylphosphit bei  $-20$  bis  $0^\circ\text{C}$ , das den strukturell noch nicht aufgeklärten paramagnetischen Zweikernkomplex 6



in guten Ausbeuten liefert. Weder 5 noch 4 kommen als direkte Vorstufen von 6 infrage, da 5 mit Trimethylphosphit Tris(trimethylphosphit)(bis(trimethylsilyl)ethin)eisen liefert<sup>[1]</sup> und 4 erst ab etwa 80°C und nur in sehr kleiner Ausbeute mit Trimethylphosphit zu 6 reagiert. Im Gegensatz zu vielen anderen Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen<sup>[8]</sup> hat sich 4 bislang als recht reaktionsträge erwiesen.

[\*] Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. H. Schäufele, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Reaktive  $\pi$ -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. – 6. Mitteilung: [1].

4 konnte durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden<sup>[9]</sup> (Abb. 1). Das Gerüst des Clusters läßt sich als zwei kantenverknüpfte Tetraeder beschreiben, in denen die beiden Eisenatome die gemeinsame Kante markieren. Somit bilden die Brücken-Kohlenstoffatome C9, C10, C9'

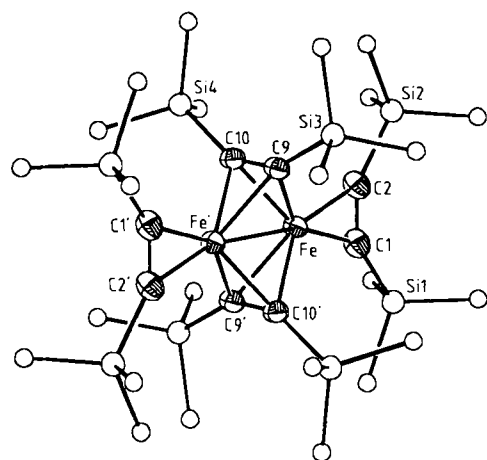
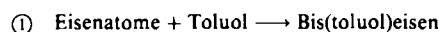


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Fe-Fe' 2.465(1), Fe-C1 und Fe-C2 1.972(2), Fe-C9 2.078(2), Fe-C9' 2.079(2), Fe-C10 2.076(2), Fe-C10' 2.082(2), C1-C2 1.288(3), C9-C10 1.314(3), C1-C2-Si2 141.8(2), C2-C1-Si1 141.4(2), C9-C10-Si4 149.8(1), C10-C9-Si3 149.6(1).

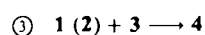
und C10' ein zur Kante Fe-Fe' senkrechtes Rechteck. Die Achsen C1-C2 und C1'-C2' der terminalen Alkinliganden stehen senkrecht zu den Achsen C9-C10 und C9'-C10'. Der Abstand Fe-Fe' liegt im Bereich lokalisierter Einfachbindungen<sup>[10]</sup>. Einer Einfachbindung widerspricht jedoch der Diamagnetismus des Clusters, der 32 Valenzelektronen aufweist, wenn man annimmt, daß die terminalen (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 4  $\pi$ -Elektronen liefern.

In Struktur und Elektronenzahl ist 4 den Clustern [( $\mu$ -tBu<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>[11]</sup> und [( $\mu$ -3,3,6,6-Me<sub>4</sub>-1-thiacyclohept-4-in)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>[12]</sup> eng verwandt, bei denen wegen der kurzen Fe-Fe-Abstände von 2.215 bzw. 2.225 Å auf eine Doppelbindung geschlossen wurde. Wegen des Diamagnetismus muß auch in 4 formal eine Doppelbindung vorliegen, die gegenüber denen in den Carbonylclustern um etwa 10% gedehnt ist. Ihre Länge ähnelt der, die für  $\mu$ -Hexamethylbenzol-bis(cyclopentadienyleisen)<sup>[13]</sup> bestimmt wurde (2.424 Å).

Ein Vergleich der hier vorgestellten Resultate mit den wenigen Angaben über das Cokondensationsprodukt aus Eisenatomen und 3<sup>[5]</sup> legt nahe, daß 4 auch dort einen großen Teil der Produkte ausmacht, aber wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht von den Nebenprodukten getrennt werden konnte. Die im Gegensatz dazu hohen Selektivitäten und hohen Ausbeuten der Reaktionen von 1 oder 2 mit 3 dokumentieren den Wert von mehrstufigen Synthesen, die auf einer effektiven Cokondensationsreaktion aufbauen. 4 entstand hier in insgesamt drei Reaktionsschritten:



oder



Die Ausbeuten über die drei Stufen betragen 30–50% bezogen auf verdampftes Eisen.

Eingegangen am 1. Februar,  
veränderte Fassung am 20. Juli 1988 [Z 2601]

- [1] A. Funhoff, H. Schäufele, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) 331.
- [2] N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, H. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 862.
- [3] R. W. Zoellner, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* 84 (1984) 545.
- [4] L. H. Simons, J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 195.
- [5] Siehe Literaturstelle 65 in [3].
- [6] U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem.* 98 (1986) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 831.
- [7] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics*, im Druck.
- [8] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [9] Kristallstrukturanalyse von 4: Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 10.286(3)$ ,  $b = 12.649(4)$ ,  $c = 19.017(7)$  Å;  $\beta = 104.80(3)^\circ$ ;  $V = 2392$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ; 4155 unabhängige Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ); Vierkreis-Diffraktometer, MoK $\alpha$ ,  $\omega$ -Scan ( $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ); empirische Absorptionskorrektur; 262 Parameter (Fe, Si, C anisotrop, CH<sub>3</sub> als starre Gruppe (C-H=0.95 Å), H mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren);  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.034$  ( $w = \sigma_F^{-2}$ ); keine wesentliche Restelektronendichte;  $\rho_{\text{ber}} = 1.10$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.10$  g cm<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52967, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 513 ff.
- [11] K. Nicholas, L. S. Bray, R. E. Davis, R. Pettit, *Chem. Commun.* 1971, 608.
- [12] H.-J. Schmitt, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 508.
- [13] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 95 (1983) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 620; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 920.

## Teilreversible Intercalation von Ferrocen in ein Zeolith-ähnliches Wirtgitter aus Fe(CN)<sub>6</sub>- und Me<sub>3</sub>Sn-Bausteinen\*\*

Von Peter Brandt, Abdul K. Brimah und R. Dieter Fischer\*  
Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Während die Existenz hochsymmetrischer 3D-Netzwerke vom allgemeinen Typ [M( $\mu$ -CN-A-NC)]<sub>3</sub> 1 mit durchweg linearen  $\text{---M-C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{A}\leftarrow\text{N}\equiv\text{C---}$ -Ketten („Super-Berlinerblau“-Analogon) noch nicht sicher belegt

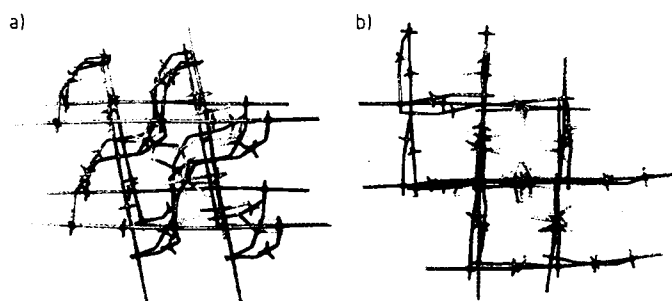


Abb. 1. Minit-Modell (Ausschnitt) der Gitterstruktur von 1a. a) Blick in Richtung „dichtest“ gepackter Bereiche. b) Blick in Richtung der zueinander parallelen Kanäle.

[\*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. P. Brandt, Dipl.-Chem. A. K. Brimah  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.