

4 konnte durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden^[9] (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'

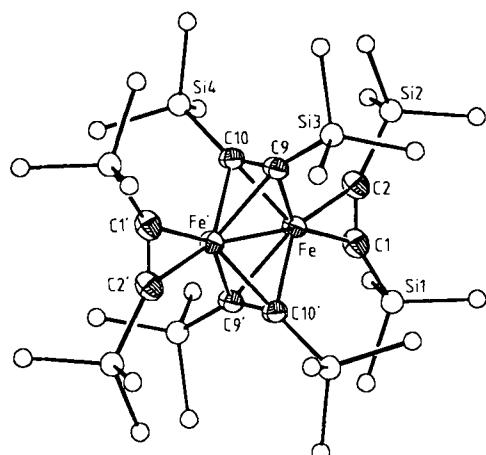
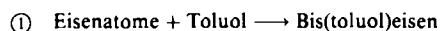


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-Fe' 2.465(1), Fe-C1 und Fe-C2 1.972(2), Fe-C9 2.078(2), Fe-C9' 2.079(2), Fe-C10 2.076(2), Fe-C10' 2.082(2), C1-C2 1.288(3), C9-C10 1.314(3); C1-C2-Si2 141.8(2), C2-C1-Si1 141.4(2), C9-C10-Si4 149.8(1), C10-C9-Si3 149.6(1).

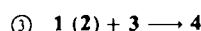
und C10' ein zur Kante Fe-Fe' senkrecht Rechteck. Die Achsen C1-C2 und C1'-C2' der terminalen Alkinliganden stehen senkrecht zu den Achsen C9-C10 und C9'-C10'. Der Abstand Fe-Fe' liegt im Bereich lokalisierter Einfachbindungen^[10]. Einer Einfachbindung widerspricht jedoch der Diamagnetismus des Clusters, der 32 Valenzelektronen aufweist, wenn man annimmt, daß die terminalen (Me_2Si)₂C₂ 4 π -Elektronen liefern.

In Struktur und Elektronenzahl ist 4 den Clustern $[(\mu\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ ^[11] und $[(\mu\text{-}3,3,6,6\text{-Me}_4\text{-1-thiacyclohept-4-in})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ ^[12] 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 μ -Hexamethylbenzol-bis(cyclopentadienyleisen)^[13] bestimmt wurde (2.424 Å).

Ein Vergleich der hier vorgestellten Resultate mit den wenigen Angaben über das Cokondensationsprodukt aus Eisenatomen und 3^[5] 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 260]

- [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. Wadeohl, *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; $\beta = 104.80(3)$ °; $V = 2392$ Å³; $Z = 2$; 4155 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$); Vierkreis-Diffraktometer, MoK_α, ω -Scan ($3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$); empirische Absorptionskorrektur; 262 Parameter (Fe, Si, C anisotrop, CH₃ 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; $\rho_{\text{ter}} = 1.10$, $\rho_{\text{exp}} = 1.10$ g cm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52967, der Autoren und des Zeitschriftentitels 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. 513ff.
- [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 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ - und Me_3Sn -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 $[\text{M}(\mu\text{-CN-A-NC})_3]_\infty$ 1 mit durchweg linearen $-\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{A}\leftarrow\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}-$ -Ketten („Super-Berlinerblau“-Analogen) noch nicht sicher belegt

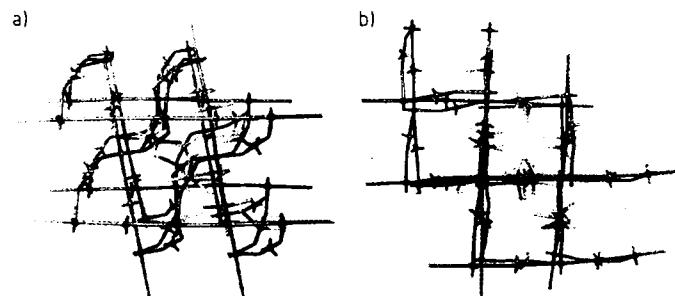


Abb. 1. Minit-Modell (Ausschnitt) der Gitterstruktur von 1a. a) Blick in Richtung „dichten“ gepackter Bereiche. b) Blick in Richtung der zueinander parallelen Kanäle.

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. P. Brandt, Dipl.-Chem. A. K. Brimah

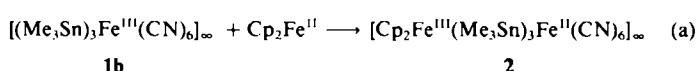
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

ist^[1], sind entsprechend zusammengesetzte 3D-Koordinationspolymere mit am N-Atom abgewinkelten Ketten schon länger bekannt (z.B. mit M = Co und A = Ag, H^[2]).

Das unlängst beschriebene **1a**, M = Co, A = Me₃Sn, enthält zu einem Drittel lineare $\text{[Co-C}\equiv\text{N}-\text{Sn}\leftarrow\text{N}\equiv\text{C]}\cdots$ -Stränge^[1]. Obwohl die Bestandteile von **1a** (Abb. 1) daher noch dichter gepackt sein sollten als die seines noch hypothetischen Isomers mit durchweg linearen Ketten, durchziehen das Gitter von **1a** in einer Vorzugsrichtung streng parallele Kanäle mit nahezu quadratischem Querschnitt (Abb. 1b). Ihr maximaler Durchmesser beträgt wegen der räumlich nicht streng fixierbaren Methylgruppen ca. $6.8 \times 6.8 \text{ \AA}^2$ und sollte unter anderem die Einlagerung von Ferrocenmolekülen (ca. $4.4 \times 3.3 \text{ \AA}^2$ ^[3]) erwarten lassen.

Tatsächlich entsteht schon beim einfachen Verreiben des orangefarbenen, schwach H_2O -haltigen **1b**, $M = Fe^{[4]}$ mit Ferrocen Cp_2Fe quantitativ das tiefblaue und wie **1b** paramagnetische^[5] Ferrocenium-Intercalat **2^[6]** [Gl. (a)].



Die gleichfalls rasche Bildung von blauem **2** aus den räumlich durch einen **1a**-Preßling^[7] voneinander getrennten Ausgangsverbindungen^[8] illustriert die auch röntgenographisch belegte hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Gastspezies in **1a**^[9].

Im IR-Spektrum von **2^[10]** erscheint außer einigen charakteristischen Banden des Ferrocenium-Ions, den für verzerrte $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^-$ -Oktaeder typischen $\nu_{\text{C}\text{N}}$ -Absorptionen und der $(\nu_{\text{SnC}})_{\text{as}}$ -Bande unter anderem auch die mittelstarke, in den Spektren von **1a** und **1b** fehlende $\delta_{\text{Fe}^{II}\text{C}}$ -Bande bei 600 cm^{-1} . Das ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum^[11] enthält die Singulets des neu entstandenen $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Bausteins und des $[\text{Cp}_2\text{Fe}^{III}]^{\oplus}$ -Ions, während das Dublett des $[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ -Bausteins von **1b** fehlt.

Die spektroskopischen Daten belegen, daß die Festkörpereaktion von Cp_2Fe mit **1b** – im Gegensatz z. B. zu der mit Tetracyanethylen^[12] – eine vollständige Redoxreaktion ist. Gleichwohl läßt sich im Hochvakuum bei mäßig hohen Temperaturen (80–160°C) etwa die Hälfte des eingelagerten Cp_2Fe aus **2** wieder heraussublimieren. Im IR-Spektrum des schließlich verbleibenden schwarzen Pulvers **3**^[13] der empirischen Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.4}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ fehlen sämtliche $[\text{Cp}_2\text{Fe}^{\text{III}}]^{\oplus}$ -Banden, während die übrigen Absorptionsbereiche von **3** und **2** einander noch weitgehend gleichen^[10].

Das ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **3** zeigt außer einem Singulett des vermutlich diamagnetischen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Bausteins ein neues, breites Dublett, das aufgrund seiner Isomerieverschiebung und des - bezogen auf das eingelagerte Eisen - relativ hohen Paramagnetismus von **3**⁽⁵⁾ am ehesten high-spin- Fe^{II} -Ionen zuzuordnen ist. Das Ergebnis der Elementaranalyse und die schwarze „Farbe“ von **3** sowie eine optimale rechnerische Anpassung des Mößbauer-

Spektrums schließen nicht aus, daß 3 ein Intercalat von Fe^{II}- und Fe^{III}-Ionen (3'/3'') ist [Gl. (b)].

Die Röntgenpulverdiagramme von feinkristallinem **2** und **3** sind einander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich von denen der Verbindungen **1a** und **1b**.

Während mehrere Beispiele für die Intercalation von Metallocenen in anorganische Schichtstrukturverbindungen bekannt sind^[14], finden sich über die Einlagerung von Cp₂Fe in „klassische“ Zeolithe nur wenige Angaben^[15]. Ein Hauptanliegen solcher Versuche ist die Abspaltung der organischen Liganden nach der Einlagerung, um so zu katalytisch möglichst aktiven Eisen/Zeolith-Intercalaten zu gelangen. Das hier beschriebene, leicht zugängliche Eisen-Ionen-Intercalat 3 sowie analoge Verbindungen mit anderen Metall-Ionen^[16] könnten eine interessante Alternative zu Metall-Ionen-Intercalaten auf Zeolith- oder AlPO₄-Basis^[17] sein.

Eingegangen am 27. Juni 1988 [Z 2830]

- [1] K. Yünlü, N. Höck, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 879.

[2] A. Ludi, H. U. Güdel, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1762; H. U. Güdel, A. Ludi, P. Fischer, W. Hälg, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1917.

[3] Vgl. M. Rosenblum: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Vol. 1, Wiley, New York 1965.

[4] Vgl. Fußnote 7 in [1]: Analog zu **1b**, „(R₃Sn)₂Fe(CN)₆“ mit R = CH₃, sind auch von Uson et al. beschrieben worden: R. Uson, J. Fornies, M. A. Uson, E. Lalinde, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 359.

[5] Effektives magnetisches Moment μ_{eff} (korrig.) von **1b**: 2.18; **2**: 3.65; **3**: 3.56 μ_B (Suszeptometer von Johnson Matthey nach D. F. Evans).

[6] *Arbeitsvorschrift* für **2**: 500 mg (0.71 mmol) mit 5–10 Tropfen destilliertem Wasser angefeuchtetes **1b** werden unter N₂ mit einem pistillähnlichen Glasstab mit 400 mg (2.15 mmol) Cp₂Fe innig verrieben. Das anfangs orange Gemisch nimmt sehr rasch einen grünlichen Farnton an, der nach ca. 5 min nach blau umschlägt. Nachdem das Gemisch homogen blau war, wurde die Festkörperreaktion beendet und das Produkt mit insgesamt 100 mL Toluol portionsweise gewaschen. Elementaranalysen (nach kurzem Trocknen bei Raumtemperatur im Hochvakuum) berechnet für C₂₅H₃₄N₆Fe₂Sn₃: C 33.76, H 4.19, N 9.45, Fe 12.56, Sn 40.03%; gefunden: C 31.00, H 4.14, N 9.45, Fe 12.75, Sn 39.90%. – Suspension von **1b** in konzentrierten Lösungen von Cp₂Fe (in Toluol, CH₂Cl₂, THF etc.) führt nicht zu **2**.

[7] Dicke ca. 1.0–1.5 mm. Die Bildung von **2** unterblieb bei Kontrollexperimenten mit Preßlingen aus KBr, Teflon und Zeolith.

[8] Durch leichtes Erwärmen wurde Cp₂Fe zur raschen Diffusion durch einen **1a**-Preßling veranlaßt.

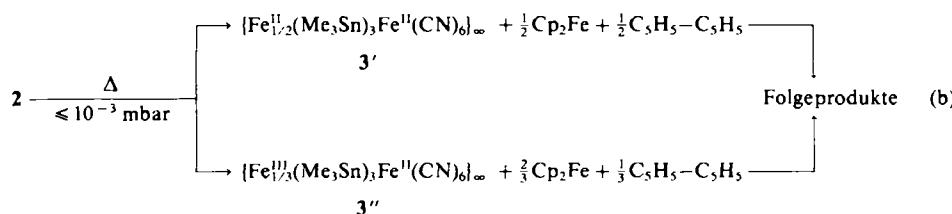
[9] Feinpulvrige Proben von **1a** und **1b** ergeben praktisch identische Debye-Scherer-Aufnahmen.

[10] IR: \bar{v} [cm⁻¹] für **2**: [Cp₂Fe^{III}]⁶⁻-Banden: 3108 w, 1415 vw, 885 m; v(CN): 2080 s, 2058 sh, 2043 vs; [v(SnC)]_{as}: 553 s; δ(Fe^{II}C(Gerüst)) [18]: 600 m; für **3**: v(CN): 2080 vs, 2058 sh, 2043 vs; [v(SnC)]_{as}: 553 s; δ(Fe^{II}C(Gerüst)): 600 m.

[11] IS/OS (in mm s⁻¹; Standard: α-Fe): K₁[Fe(CN)₆]: 0.12/0.26; **1b**: -0.40/0.30; **2**: -0.10/0, 0.40/0; **3**: -0.02/0, 0.86/1.95. Elscint-Promeda-Spektrometer mit ⁵⁷Co/Rh-Quelle. Wir danken Frau G. Haack, Herrn C. Meyer und Herrn Prof. Dr. K. Nagorny, Hamburg, für die Messungen.

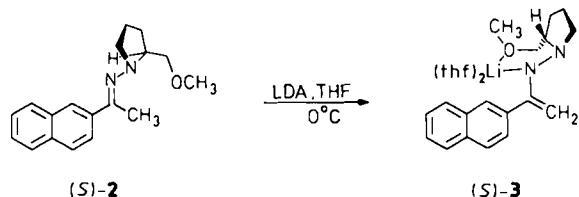
[12] Vgl. E. Adman, M. Rosenblum, S. Sullivan, T. N. Margulis, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4540.

[13] *Arbeitsvorschrift* für **3**: In einem Schlenkrohr mit Kühlfinger wurden ca. 200 mg **2** insgesamt 3 d im Hochvakuum erhitzt (1. Tag: 80°C; 2. Tag: 120°C; 3. Tag: 160°C). Elementaranalyse des schwarzen Rückstands: berechnet für C₁₅H₂₂N₆Fe₂Sn₃: C 24.83, H 3.75, N 11.58, Fe 10.77%; gefunden: C 26.40, H 3.68, N 11.50, Fe 10.55%.



- [14] Vgl. T. R. Halbert, J. Scanlon, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 415; T. R. Halbert, D. C. Johnston, L. E. McCandlish, A. H. Thompson, J. S. Scanlon, *Physica B + C (Amsterdam)* 99 (1980) 128; H. Schäfer-Stahl, R. Abele, *Angew. Chem.* 92 (1980) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 477.
 [15] A. Mahay, G. Lemay, A. Adnot, I. M. Szöghy, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 103 (1987) 480.
 [16] P. Brandt, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [17] Vgl. A. Tißler, U. Müller, K. K. Unger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 624.
 [18] W. P. Griffith, G. T. Turner, *J. Chem. Soc. A* 1970, 858.

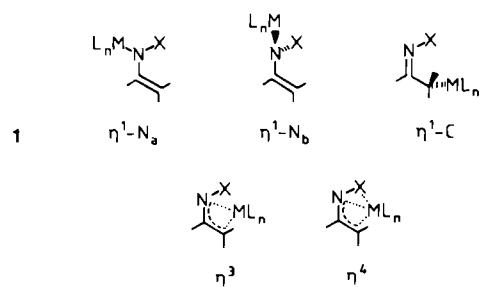
2-Acetyl naphthalin-SAMP-hydrazone (*S*)-2 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran bei 0°C lieferte



Struktur eines chiralen Lithium-azaenolats: monomeres, intramolekular chelatisiertes Lithio-2-acetyl naphthalin-SAMP-hydrazone**

Von Dieter Enders*, Gerhard Bachstädter,
 Kenneth A. M. Kremer, Michael Marsch, Klaus Harms
 und Gernot Boche*

„1-Azaallyl-Anionen“ (Metalloenamine, Alkylenamin-Anionen, Azaenolate) 1 haben in Form von metallierten Alkylenaminen, Oximen, Oximethern, Hydrazonen und deren heterocyclischen Analoga seit Mitte der siebziger Jahre große Bedeutung in der Synthese erlangt^[1]. Insbesondere die Tatsache, daß mit chiralen Azaallylmethall-Reagentien 1 in großer Anwendungsbreite praktisch vollständige asymmetrische Induktionen erreicht werden konnten^[1-3], hat zahlreiche experimentelle^[1-3] und theoretische^[4] Untersuchungen zur Struktur dieser Verbindungen und ihrer selektiven Reaktionen mit Elektrophilen ausgelöst. Dabei wurden η^1 -N_a-, η^1 -N_b-, η^1 -C-, η^3 - und η^4 -Strukturen diskutiert (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Strukturen von 1-Azaallyl-Anionen 1.

Obwohl in jüngster Zeit durch Röntgen-Strukturanalysen einiger 1-Azaallylmetall-Verbindungen erste Einblicke in deren Bindungsverhältnisse möglich wurden^[5-12], sind vor allem Röntgen-Strukturuntersuchungen an synthetisch bedeutsamen chiralen Azaenolaten^[1-3] wichtig. Im folgenden berichten wir über die Struktur eines enantiomerenreinen Lithium-azaenolats im Kristall. Deprotonierung von

das Lithio-SAMP-hydrazone (*S*)-3, das in rubinroten Kristallen als monomeres, intramolekular chelatisiertes (*S*)-3 · 2 THF kristallisiert^[13, 14] (Abb. 1)^[15].

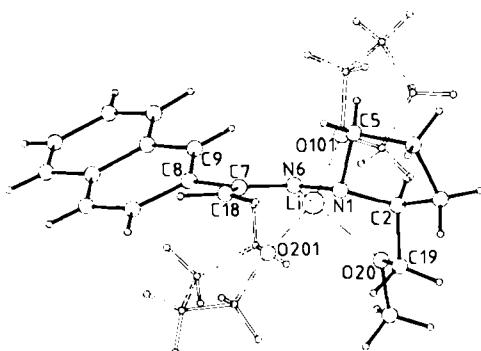


Abb. 1. Struktur von (*S*)-3 · 2 THF im Kristall [18]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: C18-C7 137.2(2), C7-N6 136.9(2), N6-N1 145.0(2), N6-Li 195.8(3), O20-Li 200.4(3), O201-Li 198.2(3), O101-Li 198.9(3), C7-C8 149.4(3); C18-C7-N6 129.0(2), C7-N6-N1 110.0(1), N1-N6-Li 118.8(1), C7-N6-Li 127.6(1), C18-C7-N6-Li 157.73(0.31), C18-C7-N6-N1 - 0.52(0.41), C7-N6-N1-C5 - 87.85(0.27), C7-N6-N1-C2 163.64(0.22), C18-C7-C8-C9 149.60(0.29).

Man findet in (*S*)-3 · 2 THF eine nahezu planare N1-N6-C7-C18-Anordnung (Torsionswinkel -0.52(0.41) $^\circ$), bei der in Analogie zu Enaminstrukturen^[19] die N-N-Bindung synperiplanar zur CC-„Doppelbindung“ (C7-C18) angeordnet ist (C18-C7-N6 129.0(2); C7-N6-N1 110.0(1) $^\circ$). Die C7-C18-Bindung ist mit 137.2(2) pm etwas länger als die CC-Doppelbindung in Enaminen (134 pm^[19]), während die N6-C7-Bindung (136.9(2) pm) etwas kürzer als die CN-Bindung in Enaminen (138–142 pm^[19]) ist.

Die Winkelsumme an N6 beträgt 356.4 $^\circ$, was auf eine nur geringe Pyramidalisierung und damit einen relativ hohen sp²-Charakter an N6 hinweist^[20]. Demnach ist eine günstige Überlappung des freien Elektronenpaares an N6 mit den π -Elektronen der CC-„Doppelbindung“ und damit eine ausgeprägte Delokalisierung im Azaallylteil möglich, was mit den Ergebnissen früherer NMR-spektroskopischer Messungen übereinstimmt^[21]. Dem Torsionswinkel C18-C7-C8-C9 von 149.60(0.29) $^\circ$ kann man entnehmen, daß der Naphthylrest an C7 ca. 30° aus der Azaallylebene herausgedreht ist.

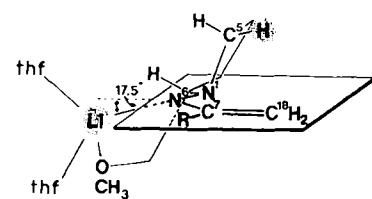


Abb. 2. „Seitenansicht“ von (*S*)-3 · 2 THF (schematisch). R = 2-Naphthyl.

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. G. Bachstädter,
 Dr. K. A. M. Kremer [†]

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. K. Harms
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat, 1982–1984.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken den Firmen Degussa und BASF für Chemikalienspenden.