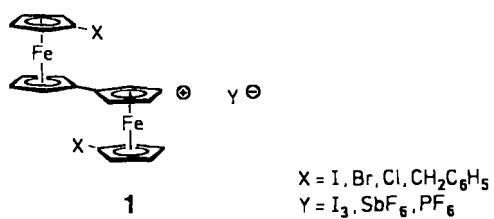


- [3] I. Lee, E. S. Han, J. J. Choi, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 606–611; siehe auch X. Balcells, M. Duran, A. Ledós, J. Bertrán, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 149 (1987) 153–160.
- [4] Übersicht: L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency*. Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299; siehe auch D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1987; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134–135.
- [5] L. F. Tietze, M. Bratz, R. Machinek, G. von Kiedrowski, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1638–1640.
- [6] L. F. Tietze, T. Brumby, S. Brand, M. Bratz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 499–506.
- [7] a) K. Steliou, unveröffentlicht; b) AMPAC: J. J. P. Stewart, QCPE-Nr. 506; c) VAMP (T. Clark, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht) ist eine vektorisierte Version von AMPAC 1.0, aktualisiert für MOPAC 4.0 und an die CONVEX-C-Computerserie angepaßt; d) NS01A ist eine von M. J. D. Powell geschriebene Gradienten-Optimierungsroutine, die von J. Chandrasekar, P. H. M. Budzelaar und T. Clark (Universität Erlangen-Nürnberg) für das VAMP-Programmpaket modifiziert wurde; e) PRECISE-Option des AMPAC- und VAMP-Programmpakets; f) für sämtliche hier beschriebenen Übergangsstrukturen resultiert nur ein negativer Eigenwert (Frequenzanalyse); vgl. hierzu J. W. McIver, A. Kormonicki, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2625–2633; g) M. J. S. Dewar, E. F. Haley, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 80 (1984) 227–333.
- [8] P. M. Lahti, A. S. Ichimura, J. A. Berson, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 958–965.
- [9] Auf der Basis von ab-initio-Rechnungen gelangten L. Salem et al. für substituierte Reaktanten der Reaktion (a) zu einem vergleichbaren Resultat. Auch hier läßt sich die Existenz eines experimentell kaum nachweisbaren radikaloiden Intermediats nicht ausschließen: siehe in R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2190–2198, das Zitat auf Seite 2197.



Daten vor^[4]. So beträgt T_{fix} für die I_3^{\ominus} -Salze der 1',1'''-Dibrom- und Diiod(biferrocen)ium-Ionen auf der ^{57}Fe -Mößbauer-Zeitskala 4.2 K (ein Dublett). Dieser Befund wurde mit schnellen Tunnelprozessen ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$ bei 4.2 K) zwischen den beiden Schwingungszuständen des Kations erklärt, die aufgrund der symmetrischen Umgebung des Kations im Kristall energetisch äquivalent sind^[4d, f, g, i]. Andererseits ist das analoge 1',1'''-Dichlor(biferrocen)iumsalz bis zu 340 K valenzfixiert, was auf eine asymmetrische Positionierung des Anions relativ zum nächstgelegenen Kation zurückgeführt wird^[4d]. In diesem Fall ist einer der beiden Schwingungszustände des Kations energetisch günstiger, und das Kation ist in diesem Zustand valenzfixiert.

Es war überraschend, daß der Übergang von I_3^{\ominus} zu PF_6^{\ominus} als Gegenion im 1',1'''-Diiod(biferrocen)iumsalz auf der Mößbauer-Zeitskala zu einem Wechsel vom bei 4.2 K valenzgemittelten (ein Dublett) zum bei 350 K valenzfixierten (zwei Doublets) Zustand führt. Ferner wurde beobachtet, daß das SbF_6^{\ominus} -Salz desselben Kations ab ca. 230 K vom valenzfixierten in den valenzgemittelten Zustand übergeht; dieser Prozeß ist bei ca. 300 K abgeschlossen (Abb. 1). Es

Deutliche Anionenabhängigkeit der Temperatur, bei der in gemischtaffenen 1',1'''-disubstituierten (Biferrocen)iumsalzen die Valenzfixierung aufgehoben wird **

Von Robert J. Webb, Arnold L. Rheingold, Steven J. Geib, Donna L. Staley und David N. Hendrickson*

Die Untersuchung des intramolekularen Elektronentransfers in gemischtaffenen Metallkomplexen im festen Zustand^[1] führte zu grundlegenden Informationen über den Einfluß der Umgebung auf die Transfergeschwindigkeit. Die energetisch niedrigsten elektronischen Zustände sind Schwingungszustände^[2], weshalb gemischtaffne Komplexe besonders empfindlich auf ihre Umgebung reagieren. Die Empfindlichkeit gegenüber gebundenen Lösungsmittelmolekülen (Solv) wurde an den gemischtaffenen μ -oxo-zentrierten Komplexen $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{Solv}$ demonstriert^[3]. Wenig bekannt ist jedoch über den Einfluß der Gegenionen auf die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers in zwei- oder dreikernigen gemischtaffenen Komplexen. Im folgenden berichten wir darüber, daß die Temperatur T_{fix} , bei der in gemischtaffenen 1',1'''-Diiod(biferrocen)ium-Ionen und verwandten Kationen die Valenzfixierung aufgehoben wird, stark vom jeweiligen Anion abhängt (vgl. 1).

Für die I_3^{\ominus} - und $\text{Br}-\text{I}-\text{Br}^{\ominus}$ -Salze etlicher 1',1'''-disubstituierter (Biferrocen)ium-Ionen liegen detaillierte physikalische

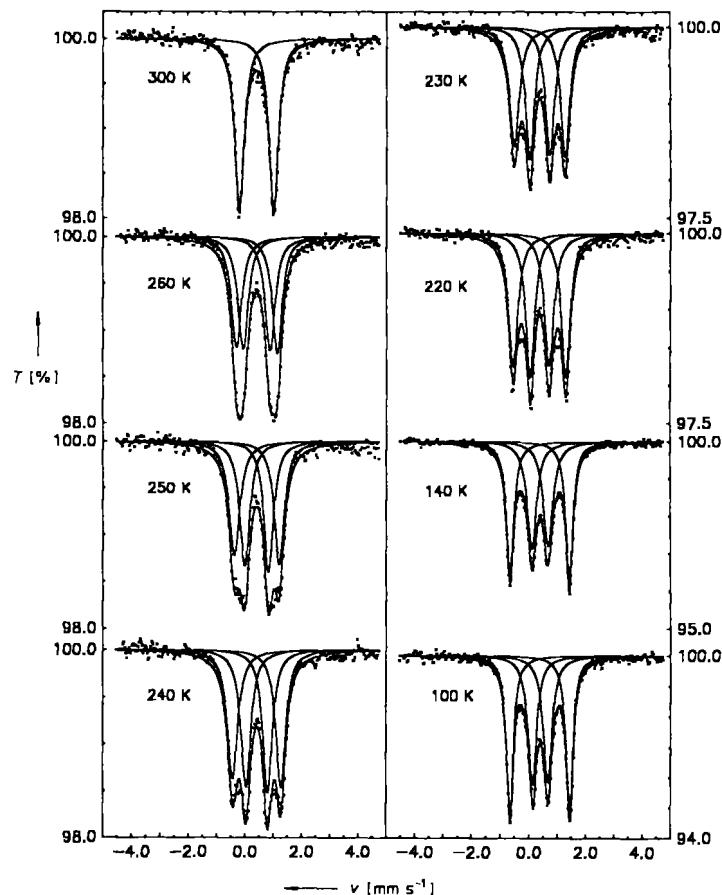


Abb. 1. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren einer polykrystallinen Probe von 1',1'''-Diiod(biferrocen)iumhexafluoroantimonat bei mehreren Temperaturen. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus Kleinstre-Quadrat-Anpassungen der Daten an Lorentz-Linienformen. T = Transmission, v = Geschwindigkeit.

[*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson
Department of Chemistry, D-006, University of California at San Diego
La Jolla, CA-92093 (USA)

Prof. Dr. A. L. Rheingold, S. J. Geib, D. L. Staley
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE-19716 (USA)

R. J. Webb
School of Chemical Sciences, University of Illinois
Urbana, IL-61801 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health gefördert.

muß darauf hingewiesen werden, daß das gemischtvalente Kation in allen diesen Salzen eine Energiebarriere für den Elektronentransfer aufweist: Die IR-Daten zeigen eine Abhängigkeit der \perp -C-H-Schwingung von der Oxidationsstufe^[5]. Das I_3^{\ominus} -Salz hat Fe^{II}- und Fe^{III}-Banden bei $\tilde{\nu} = 820$ bzw. 845 cm^{-1} ; beim SbF_6^{\ominus} -Salz wurden die entsprechenden Banden bei 814 bzw. 853 cm^{-1} registriert. Beim PF_6^{\ominus} -Salz wird diese Region von den Banden des Anions verdeckt, aber aus den Mößbauer-Daten geht klar hervor, daß auch dieses Salz eine Barriere aufweist. Gemäß den bei 7 K erhaltenen Pulver-EPR-Signalen sind die Kationen in den PF_6^{\ominus} - und SbF_6^{\ominus} -Salzen elektronisch nahezu äquivalent: $g_{||} = 3.306$ bzw. 3.362 und $g_{\perp} = 1.886$ bzw. 1.817. Diese Signale sind typisch für Spezies, die bezüglich der EPR-Zeitskala valenzfixiert sind. 1',1''-Diiod(biferrocen)iumtriodid zeigt bei 4.2 K ein ganz anderes Pulver-EPR-Spektrum ($g_x = 1.97$, $g_y = 2.01$ und $g_z = 2.75$), was beweist, daß es bei 4.2 K auch bezüglich der EPR-Zeitskala valenzgemittelt ist^[4d]. Eine Röntgenstrukturanalyse des I_3^{\ominus} -Salzes ergab, daß das Kation hier die gleiche *trans*-Konformation wie in den anderen Verbindungen hat und daß es relativ isoliert von anderen Kationen vorliegt.

Auch bei anderen 1',1''-disubstituierten (Biferrocen)iumverbindungen ist T_{fix} deutlich von den Anionen abhängig, wenngleich bisher beim Übergang von I_3^{\ominus} über PF_6^{\ominus} nach SbF_6^{\ominus} keine Systematik festgestellt werden konnte. So wird die Valenzfixierung von 1',1''-Dibrom(biferrocen)iumtriodid genau wie bei der isostrukturellen 1',1''-Diiod-Verbindung bei 4.2 K aufgehoben. Das SbF_6^{\ominus} -Salz des 1',1''-Dibrom(biferrocen)ium-Ions bleibt jedoch bis 345 K valenzfixiert, während das PF_6^{\ominus} -Salz hinunter bis mindestens 100 K valenzgemittelt vorliegt.

In allen zwölf bisher röntgenkristallographisch untersuchten 1',1''-disubstituierten (Biferrocen)ium-Verbindungen^[5-7] nimmt das gemischtvalente Kation eine *trans*-Konformation ein, wobei der Bi(cyclopentadienyl)-Ligand nahezu planar ist und dadurch temperaturunabhängig bleibt. Dies gilt auch für 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)iumhexafluorophosphat und 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)iumhexafluoroantimonat, deren Strukturen im Kristall wir bei 299 K bestimmt haben^[8]. Beide Verbindungen kristallisieren in Schichten von 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)ium-Ionen, die von Anionen getrennt werden. Abbildung 2 zeigt diese Packung

für das PF_6^{\ominus} -Salz. Das gemischtvalente Kation hat ein Inversionszentrum, und das PF_6^{\ominus} -Ion befindet sich fehlgeordnet in zwei Positionen mit ähnlicher Orientierung. Die Inversionsymmetrie des Kations bei 299 K steht in Einklang mit der Beobachtung, daß auf der Mößbauer-Zeitskala ab ca. 165 K die Valenzfixierung aufgehoben ist. Die beiden Eisen-Ionen im Kation des SbF_6^{\ominus} -Salzes sind bei 299 K kristallographisch nicht äquivalent. Die Fe-Ring-Abstände [Fe1-Ring = 1.697(8), Fe2-Ring = 1.644(5) Å] wie auch die Fe-Sb-Abstände zum jeweils nächsten Anion [Fe1-Sb = 5.649(8), Fe2-Sb = 6.166(9) Å] zeigen, daß es sich bei Fe1 und Fe2 um Fe^{III}- bzw. Fe^{II}-Metallocceneinheiten handelt. Trotz dieser Asymmetrie wird die Valenzfixierung bei ca. 200 K aufgehoben; im Gegensatz zum Mößbauer-Spektrum vom PF_6^{\ominus} -Salz zeigt das vom SbF_6^{\ominus} -Salz bei höheren Temperaturen jedoch eine Überlagerung zweier Signale von valenzgemittelten Spezies. 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)iumhexafluoroantimonat ist das erste Beispiel für einen zweikernigen, gemischtvalenten Komplex mit zwei kristallographisch verschiedenen Metall-Ionen, bei dem bei höherer Temperatur die Valenzfixierung aufgehoben wird. Die beiden Schwingungszustände für das Kation sind energetisch unterschiedlich, aber der Energieunterschied muß so klein sein, daß ein bezogen auf die Mößbauer-Zeitskala schnelles, thermisch induziertes Tunneln möglich ist. Anscheinend wird die Oszillationsgeschwindigkeit des gemischtvalenten Kations zwischen seinen beiden Schwingungszuständen (d. h. die Elektronentransfer-Geschwindigkeit) durch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Kation und den benachbarten Anionen gesteuert.

Der wichtigste Kontrollfaktor für die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers in Komplexen mit einer Energiebarriere ist die Umgebung des gemischtvalenten Kations im Kristall. Es überrascht nicht, daß die Geschwindigkeit des Elektronentransfers in chemischen und biologischen Prozessen durch geringfügige Veränderungen der chemischen Umgebung genau gesteuert werden kann^[9]. Besonders interessant ist die Frage, wie der spezifische Elektronenfluß in biologischen Elektronentransportketten gesteuert wird^[10].

Eingegangen am 30. Juni 1989 [Z 3417]

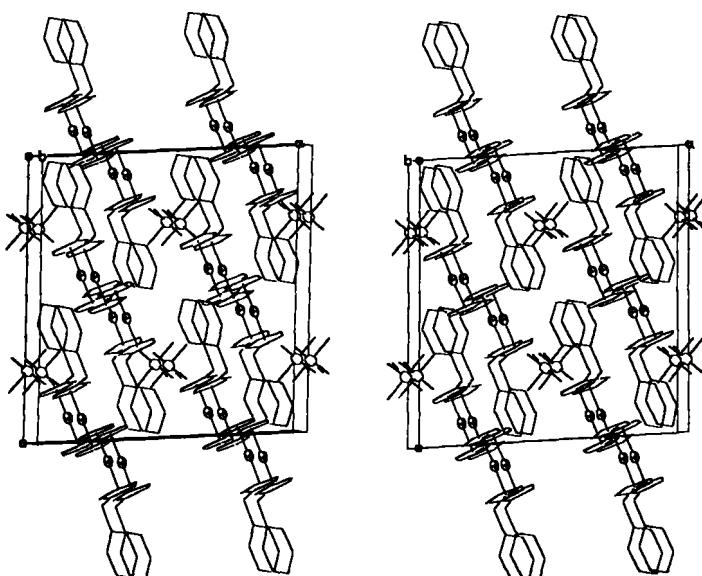


Abb. 2. Stereoskopische Ansicht der Packung von 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)iumhexafluorophosphat (C_2/c -Symmetrie). Blickrichtung nahezu parallel zur b -Achse.

- [1] P. Day, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 249; D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds, Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, Reidel, Boston 1980; C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 1; D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 107.
- [2] I. B. Bersuker: *The Jahn-Teller Effect and Vibrionic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York 1984; K. Y. Wong, P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 369.
- [3] H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 173, zit. Lit.
- [4] a) T.-Y. Dong, M. J. Cohn, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4777; b) M. J. Cohn, T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, S. J. Geib, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1095; c) T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, K. Jawai, M. J. Cohn, A. L. Rheingold, H. Sano, I. Motoyama, S. J. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7996; d) T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, M. F. Moore, *ibid.* 108 (1986) 963; e) M. F. Moore, S. R. Wilson, M. J. Cohn, T.-Y. Dong, U. T. Mueller-Westerhoff, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4559; f) T.-Y. Dong, T. Kambara, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4423; g) *ibid.* 108 (1986) 5847; h) M. Sorai, A. Nishimori, D. N. Hendrickson, T.-Y. Dong, M. J. Cohn, *ibid.* 109 (1987) 4266; i) T. Kambara, D. N. Hendrickson, T.-Y. Dong, M. J. Cohn, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2362.
- [5] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3330.
- [6] M. Konno, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 1455.
- [7] M. Konno, S. Hyodo, S. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2327.

- [8] Röntgenstrukturdaten von 1',1''-Dibenzyl(bisferrocen)iumhexafluorophosphat ($\text{Fe}_2\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{PF}_6$): monoklin, $C2/c$, $a = 14.640(2)$, $b = 12.938(2)$, $c = 15.463(3)$ Å, $\beta = 93.70(1)^\circ$, $V = 2922.7(8)$ Å 3 , $Z = 4$, $R = 0.048$, $R_w = 0.055$ für 2139 beobachtete Reflexe mit $I_0 > 3 \sigma(I_0)$; Nicolet-R3-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, 296 K). – 1',1''-Dibenzyl(bisferrocen)iumhexafluoroantimonat ($\text{Fe}_2\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{SbF}_6$): monoklin, $P2_1$, $a = 10.899(2)$, $b = 11.969(3)$, $c = 12.145(5)$ Å, $\beta = 102.88(2)^\circ$, $V = 1544(1)$ Å 3 , $Z = 2$, $R = 0.039$, $R_w = 0.047$ für 1955 beobachtete Reflexe mit $I_0 > 2.58 \sigma(I_0)$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, 299 K). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, Boston 1980; K. V. Middelkoop, M. A. Ratner, *Chem. Rev.* 87 (1987) 113; R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta 811* (1985) 265.
[10] D. De Vault: *Quantum-Mechanical Tunneling in Biological Systems*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge 1984; J. Jortner, *Biochim. Biophys. Acta 594* (1980) 193; G. Williams, G. R. Moore, R. J. P. Williams, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 55; R. J. P. Williams, D. Concar, *Nature (London)* 332 (1986) 213; B. P. S. N. Dixit, J. M. Vanderkooi, *Curr. Top. Bioenerg.* 13 (1984) 159.

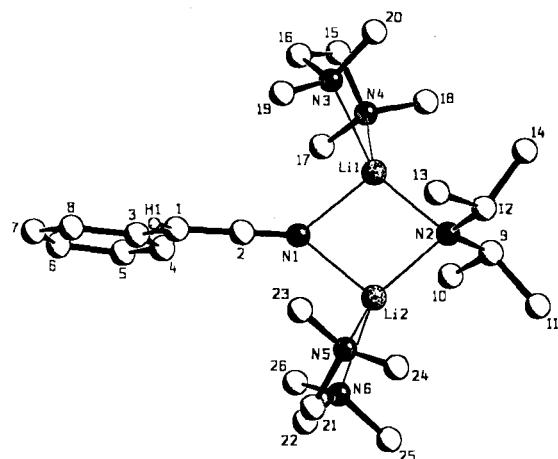


Abb. 1. Struktur von **4 · 2 TMEDA** im Kristall [10]. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Li1-N1 207.5(9), Li1-N2 203.5(8), Li1-N3 234.7(8), Li1-N4 220.6(9), Li2-N1 210.9(8), Li2-N2 203.5(9), Li2-N5 220(1), Li2-N6 232.0(9), C1-C3 143.2(8), C1-C2 138.3(8), C2-N1 117.3(7); C1-C2-N1 179.5(7), N1-Li1-N2 99.2(3), Li1-N2-Li2 82.7(3), N2-Li2-N1 98.1(4), Li2-N1-Li1 80.0(3), N1-Li1-N3 100.1(3), N2-Li1-N3 135.2(4), N1-Li1-N4 111.3(3), N2-Li1-N4 126.8(4), N1-Li2-N5 107.0(4), N2-Li2-N5 128.4(4), N1-Li2-N6 100.2(3), N2-Li2-N6 137.6(4).

Röntgenstrukturanalyse von α -Lithiophenylacetonitril · Lithiumdiisopropylamid · 2 Tetramethyl-ethylenediamin – ein „Quasi-Dianion-Komplex“**

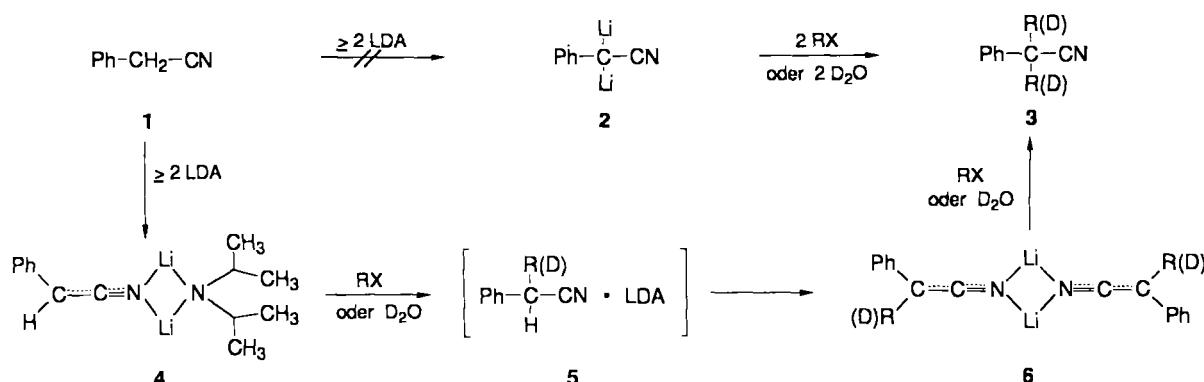
Von Wolfgang Zarges, Michael Marsch, Klaus Harms und Gernot Boche*

Die Umsetzung von Phenylacetonitril **1** (oder anderen CH-aciden Verbindungen mit Acceptor-substituenten) mit ≥ 2 Moläquivalenten Base wie Lithiumbis(trimethylsilyl)-amid, *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) verleitete zu der Annahme, daß „Dianionen“ des Typs **2** entstünden, da die nachfolgende Alkylierung mit 2 Moläquivalenten RX oder die Deuterierung mit 2 Moläquivalenten D₂O dialkylierte bzw. dideuterierte Produkte **3** in ca. 80% Ausbeute lieferte^[1].

Tatsächlich reagiert das jüngst von uns durch Röntgenstrukturanalyse als „Dianion“ charakterisierte Lithium-

DACs)** der Struktur **4** vorliegen sollten^[5]. Wenn dies der Fall ist, ergibt sich für die Weiterreaktion von **4** folgendes: 1. RX oder D₂O(!) reagieren selektiv mit dem PhCHCNLi-Teil von **4**, wobei **5** entsteht^[6]; 2. **5** muß als LDA-Addukt vorliegen, da nur eine Umprotonierung innerhalb eines Addukts zum Anion **6** mit der intermolekularen Reaktion von LDA mit RX oder D₂O(!) konkurrieren kann^[7]. Bei der abschließenden Alkylierung (Deuterierung) von **6** bildet sich **3**. Die Annahme, daß PhCR(D)CNLi als Dimer **6** vorliege^[5], wurde durch die Festkörperstruktur von [(PhCHCNLi · TMEDA)₂ · C₆H₆] **7** (Darstellung ohne mitkristallisierendes C₆H₆) bestätigt^[8].

Im folgenden zeigen wir anhand der Festkörperstruktur von **4 · 2 TMEDA**^[9], daß auch die Annahme von QUADACs richtig war^[5]. Abbildung 1 zeigt die Komplexbildung



salz (CH₃)₃SiCCNLi₂ mit Methyliodid in 86% Ausbeute zu 2-Methyl-2-trimethylsilylpropiononitril^[2]. *Meth-Cohn, Wakefield et al.* zeigten jedoch kürzlich anhand von ¹³C-NMR-Untersuchungen, daß unter den eingangs erwähnten Bedingungen „Monoanionen“ gebildet werden, die mit einem Molekül Base als „Quasi-Dianion-Komplexe (QUA-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. W. Zarges, M. Marsch, Dr. K. Harms Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. W. Z. dankt sich für ein Graduierten-Stipendium.

über einen Li-N-Li-N-Vierring, wie er auch im Dimer **7** (und in anderen α -Lithionitrilen^[2b]) gefunden wird. Die Bindungslängen Li1-N2 und Li2-N2 im Vierring von **4 · 2 TMEDA** entsprechen mit 203.5(8) bzw. 203.5(9) pm in etwa denjenigen im Vierring von **7** (Mittelwert: 204(3) pm); die Abstände Li1-N1 und Li2-N1 sind mit 207.5(9) bzw. 210.9(8) pm geringfügig länger. Da sich auch die Bindungslängen im PhCHCN-Teil von **4 · 2 TMEDA** und **7** weitgehend entsprechen [z. B. $d(\text{C1-C2}) = 138.3(8)$ gegenüber 137.8(8) pm und $d(\text{C2-N1}) = 117.3(7)$ gegenüber 117.9(8) pm], sind die PhCHCN-Anionen in **4 · 2 TMEDA** und **7** ähnlich strukturiert und an Lithium gebunden. Im