

Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [\circ]: Sn1-Sn2 282.7(1), Sn1-Te 280.0(1), Sn2-Te 277.9(1), Sn1-C6 217.7(7), Sn1-C21 219.1(6), Sn2-C36 217.0(6), Sn2-C51 215.9(8); Sn1-Te-Sn2 60.9(1), Te-Sn2-Sn1 59.9(1), Sn2-Sn1-Te 59.2(1); Torsionswinkel (Mittel der Winkel zwischen den gegenüberliegenden Ebenen aus C21-Sn1-Sn2/C51-Sn2-Sn1 und aus C6-Sn1-Sn2/C36-Sn2-Sn1) 13.5°.

Die weitere Einwirkung von Tellur auf **8** führt ebenso wie die Umsetzung von **7** mit Tellur im Überschuß ausschließlich zum 1,3-Ditelluradistannetan **9**, dessen Konstitution unter anderem durch ^{119}Sn - und ^{125}Te -NMR-Spektroskopie gesichert ist. Fraglich ist, ob dieses schon bekannte Ringsystem^[18] hier durch Tellurinsertion in die durch die Substituenten abgeschirmte Zinn-Zinn-Bindung entsteht, oder ob zunächst durch Tellureinschub in die vergleichsweise gut zugängliche Zinn-Tellur-Bindung ein 1,2-Ditelluradistannetan gebildet wird, das sich dann in das Konstitutionsisomer **9** umlagert.

Die leichteren Chalcogene Schwefel und Selen reagieren mit **7** analog zu den entsprechenden Drei- und Vierringen, die allerdings unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsverbindungen stets nebeneinander entstehen und schwierig zu trennen sind. Über ihre Isolierung werden wir später berichten.

Experimentelles

8: 2.00 g (1.27 mmol) **6** werden mit 0.25 g (1.96 mmol) Tellur in 40 mL Toluol solange unter Rückfluß erhitzt, bis die tiefrote Farbe von **7** verschwunden ist (ca. 2 h). Nach dem Abtrennen vom nicht umgesetzten Tellur und Abdampfen des Toluols im Vakuum erhält man nach zweimaliger Kristallisation aus *n*-Pentan 1.60 g (71 %) gelborange Quader von **8** ($F_p = 175^\circ\text{C}$, wird oberhalb 163°C dunkelrot). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.27$ (m, 72 H), 2.83 (sept. 4 H), 3.96 (sehr breit, 8 H), 7.15 (s, 8 H, $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 21.7\text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.21, 22.66, 24.10, 24.39, 24.66, 25.96, 34.46, 40.05$ (breit), 122.95, 150.47, 155.29 (breit); ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -594$, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 3382\text{ Hz}$; ^{125}Te , NMR (78.87 MHz, C_6D_6 , gegen Me_2Te): $\delta = -903$, $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}) = 884/806\text{ Hz}$. UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 378 (3060). Korrekte C,H,Te-Analyse.
9: a) 2.00 g (1.27 mmol) **6** und 0.50 g (3.92 mmol) Tellur ergeben nach 15 h in 40 mL siedendem Toluol und analoge Aufarbeitung 1.80 g (73%) orangefarbene Nadeln von **9** ($F_p = 229$ – 231°C). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.33$ (d, 24 H, $J = 6.9\text{ Hz}$), 1.40 (d, 48 H, $J = 7.0\text{ Hz}$), 2.89 (sept, 4 H), 4.16 (sept, 8 H), 7.15 (s, 8 H, $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 25.2\text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.10, 25.35, 34.49, 37.31, 122.41, 134.67, 150.56, 154.45$; ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -752$, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 417\text{ Hz}$; ^{125}Te -NMR: (78.87 MHz, C_6D_6 , gegen Me_2Te): $\delta = 171$, $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}) = 1975/1894\text{ Hz}$. UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 460 (320). Korrekte C,H,Te-Analyse. b) Ebenso entsteht aus 0.50 g (0.42 mmol) **8** und 70 mg (0.55 mmol) Tellur nach 15 h in siedendem Toluol quantitativ **9** (NMR-Analyse).

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z4330]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
6, 98526-67-1; **7**, 98526-68-2; **8**, 133777-55-6; **8**·0.5 *n*-Pentan 133777-57-8; **9**, 133777-56-7.

- [1] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 26 (1987) 1201.
- [2] S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6137.
- [3] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4191.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 480.
- [5] S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3383.
- [6] W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics* 7 (1988) 1882; T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *ibid.* 9 (1990) 2061.
- [7] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* 7 (1988) 2015.
- [8] S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. S. Davies, O. Yamashita, Y. Ohta, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1988.
- [9] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 261.
- [10] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.
- [11] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7236.
- [12] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2228; T. Fjeldberg, A. Haaland, M. F. Lappert, B. E. R. Schilling, R. Seip, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1407.
- [13] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6390 und Supplementary Material hierzu.
- [14] P. Brown, M. F. Maloy, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989 1621.
- [15] **8**·0.5 *n*-Pentan: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1358.1(2)$, $b = 1555.9(3)$, $c = 1730.3(4)$ pm; $\alpha = 101.40(1)$, $\beta = 91.77(2)$, $\gamma = 144.40(1)$, $V = 3237.8 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.246\text{ g cm}^{-3}$. 9673 unabhängige Reflexe beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 8420, Zahl der Variablen 568, $R = 0.042$, $R_w = 0.044$. – Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55174, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] R. P.-K. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 11 (1991) 546.
- [17] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990 1159.
- [18] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 547; H. Puff, G. Bertram, B. Ebeling, M. Franken, R. Gattermayer, R. Hundt, W. Schuh, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* 379 (1989) 235.

$\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ und $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$: Isotype Nitridoferrate(II) mit $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5\ominus}$ -Anionen**

Von Peter Höhn, Sabine Haag, Wolfgang Milius und Rüdiger Kniep*

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

$\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$, das einzige bisher bekannte Nitridoferrat(II) enthält die CO_2 -isostrukturellen Einheiten $[\text{FeN}_2]^{4\ominus}$ ^[1]. Die trigonal-planaren $[\text{CO}_3]^{2\ominus}$ -isostrukturellen Anionen $[\text{FeN}_3]^{6\ominus}$ wurden in den Nitridoferraten(III) $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ ^[2] und $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_2[\text{FeN}_3]$ ^[3] gefunden. Mit $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ und $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ ^[4] gelang uns nun die Darstellung isotypen Nitridoferrate(II) mit den polymeren Anionen $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5\ominus}$ (Abb. 1), deren Struktur eng verwandt mit der des formal isoelektronischen B_2S_3 ^[5] ist (Abb. 2) und die verzerrt trigonal-planar koordinierte Fe^{II} -Zentren enthalten. Die Fe^{II} -N

[*] Prof. Dr. R. Kniep^[+], Dipl.-Ing. P. Höhn, Dipl.-Ing. (FH) S. Haag, Dr. W. Milius
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[+] Ständige Adresse:
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der TH Darmstadt gefördert.

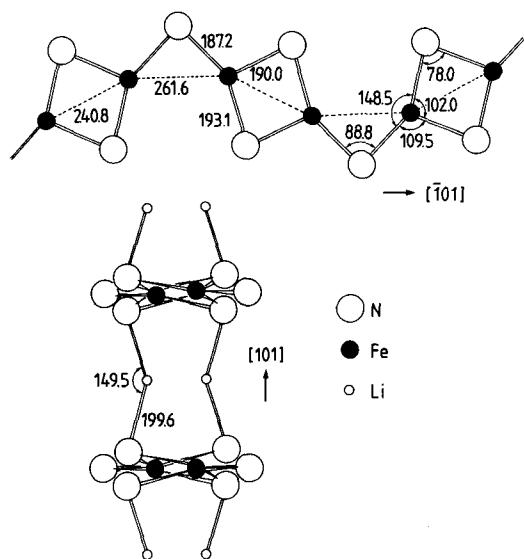


Abb. 1. $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$: Ausschnitt aus dem Anionenverband $\frac{1}{2}\{(\text{FeN}_{3/2})_2^{5-}\}$ (oben) und Verknüpfung zu Schichten $\frac{2}{3}\{\text{Li}_{2/2}\{(\text{FeN}_{3/2})_2\}^{4-}\}$ (unten). Bindungsängen in pm, Bindungswinkel in °; maximale Standardabweichungen für Abstände (7), für Winkel (9), jeweils bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Bindungen in den Kristallstrukturen von $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ und $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ sind mit 187.2(3), 190.0(3) und 193.1(4) pm bzw. 186.6(8), 190.9(7) und 191.7(3) pm länger als $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ -Bindungen in den trigonal-planaren Anionen $[\text{FeN}_3]^{6-}$ ($\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$: 171(1) pm^[2]; $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{FeN}_3]$: 177(2) pm^[3]), sie stimmen jedoch recht gut mit der Länge der $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}$ -Bindungen (186(1) pm) in den linearen Anionen $[\text{FeN}_2]^{4-}$ von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ ^[1] überein. Die polymeren Anionen $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5-}$ entstehen durch Verknüpfung der FeN_3 -Gruppen über zwei gemeinsame Stickstoffatome, wobei als nächst grösste Einheiten planare Fe_2N_4 -Gruppen mit zentralem Fe_2N_2 -Vierring und kurzem transanularem $\text{Fe}^{\text{II}} \cdots \text{Fe}^{\text{II}}$ -Kontakt (240.8(2) pm, (243.5(2) pm)) gebildet werden^[6]. Die Fe_2N_4 -Gruppen werden über gemeinsame exocyclische Stickstoffatome weiterverknüpft. Abbildung 2 verdeutlicht die enge

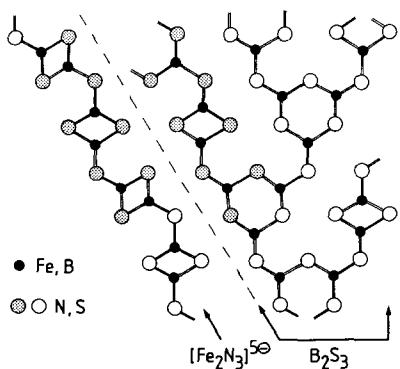


Abb. 2. Vergleich der B_2S_3 -Schichtstruktur [5] mit dem formal isoelektronischen Kettenanion $[\text{Fe}_2\text{N}_3]^{5-}$. Identische Verknüpfungsmuster sind durch Punktierung hervorgehoben.

Verwandtschaft der $\frac{1}{2}\{(\text{FeN}_{3/2})_2^{5-}\}$ -Anionenteilstruktur zum formal isoelektronischen B_2S_3 (24 e-Systeme; für Fe^{II} werden jeweils zwei Elektronen berechnet, das d⁶-System bleibt unberücksichtigt).

Weitere Details der Struktur sollen unter Beschränkung auf die Strontiumverbindung diskutiert werden: Entlang [101] sind die Ketten $\frac{1}{2}\{(\text{FeN}_{3/2})_2^{5-}\}$ über Li-N-Bindungen zu Schichten $\frac{2}{3}\{\text{Li}_{2/2}\{(\text{FeN}_{3/2})_2\}^{4-}\}$ verknüpft (Abb. 1 unten),

wobei die Bindungsängen Li-N 199.6(7) pm und die Winkel N-Li-N 149.5(9)° betragen. Zum Vergleich: Die Li-N-Bindungen in der Kristallstruktur von Li_3N ^[7] sind 193.8(1) pm (zweifach koordiniertes Li) und 210.6(1) pm lang (dreifach koordiniertes Li). Die Strontium-Ionen befinden sich zwischen den $\frac{2}{3}\{\text{Li}_{2/2}\{(\text{FeN}_{3/2})_2\}^{4-}\}$ -Verbänden und sind verzerrt trigonal-bipyramidal von Stickstoff umgeben. Die Abstände Sr-N (257.8(5) bis 277.6(1) pm) liegen im Bereich der Summen der effektiven Ionenradien (260 bis 275 pm^[8]).

Experimentelles

Zur Darstellung von $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ ($\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$) wurden Li_3FeN_2 [9], Sr_2N [10] und Fe (Li_3N [7], Ba_3N_2 [11] und Fe) in den molaren Verhältnissen 1:3:5 (4:2:1) eingesetzt. Die Pulver wurden unter Inertgas vermischt, als Preßlinge in Eisentiegel mit 100°C h⁻¹ auf 750°C erhitzt und 36 h bei dieser Temperatur unter einem Stickstoffstrom (1 atm, ca. 5 L h⁻¹) gehalten. Abgekühlt wurde mit 20°C h⁻¹ (10°C h⁻¹). Die schwarzglänzenden, in dünnern Bereichen rot durchscheinenden Reaktionsprodukte enthalten neben den quaternären Verbindungen geringe Mengen von nicht umgesetztem Eisen. Für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle (tetragonale Prismen) wurden unter trockenem Paraffin isoliert und in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen.

Eingegangen am 6. Februar 1991 [Z 4429]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$, 133870-39-0; $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$, 133870-38-9; Li_3FeN_2 , 12332-29-5; Sr_2N , 37194-83-5; Fe, 7439-89-6; Li_3N_6 , 26134-62-3; Ba_3N_2 , 12047-79-9.

- [1] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. 103* (1991) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30* (1991) 199.
- [2] P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [3] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem. 591* (1990) 58.
- [4] $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ ($\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$): Strukturbestimmung und kristallographische Daten: monoklin, C_2/c ; $a = 655.9(1)$ (687.5(2)), $b = 1141.4(2)$ (1178.1(4)), $c = 659.3(1)$ (680.9(2)) pm, $\beta = 93.28(5)$ (92.39(2))°; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 4.53$ (4.53) g cm⁻³; 1548 (713) gemessene, 637 (595) unabhängige Reflexe; $R = 0.027$ (0.037), $R_w = 0.021$ (0.038). STOE-STADI-4-Einkristalldiffraktometer, Mo_{Kα}, Graphitmonochromator, $T = 300\text{ K}$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55249, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [5] H. Diercks, B. Krebs, *Angew. Chem. 89* (1977) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 313.
- [6] In der Kristallstruktur von $\text{Ca}_2[\text{FeN}_2]$ haben wir kürzlich auch eine diskrete, planare Baugruppe $[\text{Fe}_2\text{N}_4]^{8-}$ gefunden; die Struktur von $\text{Sr}_2[\text{FeN}_2]$ im Kristall hat planare $[\text{Fe}_2\text{N}_4]^{8-}$ -Gruppen neben isolierten $[\text{FeN}_2]^{4-}$ -Hanteln als Baueinheiten: P. Höhn, geplante Dissertation, TH-Darmstadt.
- [7] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less Common Met. 50* (1976) 155.
- [8] W. Baur, *Cryst. Rev. 1* (1987) 59.
- [9] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Less Common Met. 161* (1990) 31.
- [10] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem. 87* (1990) 134.
- [11] R. Künzel, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1980.

Phenylallylnatrium-Verbindungen mit η^3 -Allyl- oder η^6 -Phenyl-Koordination**

Von Siegfried Corbelin, Jürgen Kopf, Nis Peter Lorenzen, und Erwin Weiss*

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach einer Phase intensiver Strukturforschung an Organolithium-Verbindungen wendet sich das Interesse nun ver-

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. S. Corbelin, Priv.-Doz. Dr. J. Kopf, Dr. N. P. Lorenzen
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 46. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 45. Mitteilung [1].