

Abb. 1. $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$: Ausschnitt aus dem Anionenverband $\frac{1}{2}\{[\text{FeN}_{3/2}]^{5-}\}$ (oben) und Verknüpfung zu Schichten $\frac{2}{3}\{\text{Li}_{2/2}\{[\text{FeN}_{3/2}]_2\}^{4-}\}$ (unten). Bindungslängen 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 Fe^{II} -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 Fe^{II} -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 $[\text{FeN}_{3/2}]^{5-}$ entstehen durch Verknüpfung der FeN_3 -Gruppen über zwei gemeinsame Stickstoffatome, wobei als nächstes größere Einheiten planare Fe_2N_4 -Gruppen mit zentralem Fe_2N_2 -Vierring und kurzem transanularem $\text{Fe}^{II} \cdots \text{Fe}^{II}$ -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

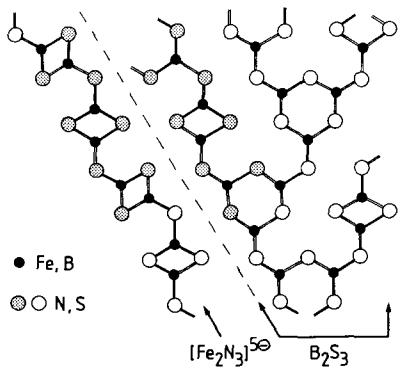


Abb. 2. Vergleich der B_2S_3 -Schichtstruktur [5] mit dem formal isoelektronischen Kettenanion $[\text{Fe}_2\text{N}_3]^{5-}$. Identische Verknüpfungsmuster sind durch Punktierung hervorgehoben.

Verwandtschaft der $\frac{1}{2}\{[\text{FeN}_{3/2}]^{5-}\}$ -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 $\frac{1}{2}\{[\text{FeN}_{3/2}]^{5-}\}$ 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 Bindungslängen 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 $\text{Li}_3\text{N}^{[7]}$ 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 $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ (Ba₂Li[Fe₂N₃]) 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_K, Graphitmonochromator, $T = 300$ 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*

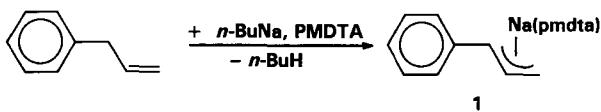
Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

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].

stärkt Organonatrium-Verbindungen zu^[2]. Letztere sind durch Metallierung von Kohlenwasserstoffen^[3] mit *n*-Butyl-natrium^[4] zugänglich, allerdings sind der Anwendbarkeit dieser Synthesemethode Grenzen gesetzt^[1].



Die Umsetzung von Allylbenzol mit *n*-Butyl-natrium ergab leuchtend gelbes 1-Phenylallylnatrium, das mit dem Chelatbildner PMDTA (Pentamethyldiethylentriamin) anschließend oder direkt in einer Eintopfreaktion das Solvat $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)(\text{pmdta})]$ **1** lieferte. Dessen Röntgenstrukturanalyse^[5] zeigte ein Kontaktionenpaar mit η^3 -Koordination des Allylsystems (Abb. 1).

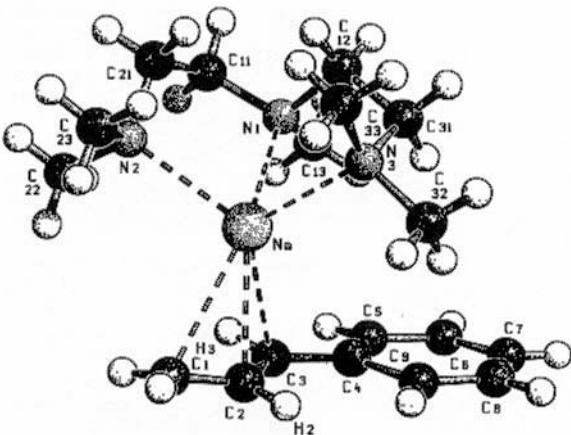


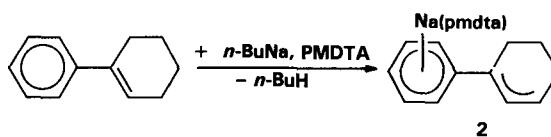
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [5]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Na-C1 279.1(9), Na-C2 257.7(7), Na-C3 267.6(3), Na-N1 243.1(5), Na-N2 242.8(5), Na-N3 245.6(5), C1-C2 130.9(14), C2-C3 146.9(9), C3-C4 141.8(6), C4-C5 142.0(9), C5-C6 139.6(10), C6-C7 137.5(10), C7-C8 137.8(13), C8-C9 137.4(11), C9-C4 141.2(9); C1-C2-C3 127.2(8), C5-C4-C9 115.8(6), C4-C5-C6 121.4(6), C5-C6-C7 120.4(7), C6-C7-C8 119.2(7), C7-C8-C9 121.4(7), C8-C9-C4 121.5(7).

Bisher wurden nur wenige Allyllithium-Verbindungen mit Röntgenmethoden untersucht, obgleich Allyl-Anionen als einfache resonanzstabilisierte Systeme von besonderem Interesse sind. Hierzu gehören $[\text{Li}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pmdta})]$ ^[8], $[\text{Li}(\eta^3\text{-1,3-Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)(\text{Et}_2\text{O})_n]$ ^[9a] und $[\text{Li}(\eta^3\text{-1,3-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3\text{-})(\text{tmuda})]$ ^[9b]. Ab-initio-Rechnungen hatten für Allyllithium die durch das Metall bewirkten Deformationen im Allyl-Anion korrekt vorausgesagt^[10] und überdies eine Li-Lage auf der Spiegelebene des Allyl-Anions favorisiert. Lediglich für $[\text{Li}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pmdta})]$ ergab die Röntgenstrukturanalyse eine stark asymmetrische Lage mit η^2 -Koordination, die wesentlich durch den sperrigen PMDTA-Liganden bedingt ist.

Auch Allylnatrium soll nach NMR-Untersuchungen und MO-Rechnungen symmetrisch (C_s) sein^[11]. In Übereinstimmung damit ist das Allylsystem in **1** zwar η^3 -koordiniert, wie in anderen metallierten Allylsystemen weist jedoch das mittlere C-Atom C2 mit 258 pm den kürzesten Na-C-Kontakt auf. Die Abstände zu den äußeren C-Atomen C1 und C3 (279 bzw. 268 pm) sind verschieden lang, was aber schon wegen der unterschiedlichen Substitution der endständigen C-Atome zu erwarten war. Innerhalb des Allylsystems differieren die C-C-Abstände unerwartet stark (131 und 147 pm). Hingegen erscheinen die Winkelauflösung der Allylgruppe (127°) und die Winkelverkleinerung (116°) am *ipso*-C-Atom

C4 der Phenylgruppe normal; letztere wird z. B. auch bei $[\text{NaPh}(\text{pmdta})_2]$ ^[12] beobachtet.

1-Phenylcyclohexenylnatrium, ein weiteres Carbanion mit einem phenylsubstituierten Allylsystem, erhielten wir auf die gleiche Weise durch Metallierung von 1-Phenylcyclohexen; es wurde gleichfalls als PMDTA-Solvat **2** isoliert.



Wegen der weitgehenden Analogie zu **1** war auch hier eine η^3 -Koordination der Allyleinheit zu erwarten. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) zeigte jedoch überraschend eine η^6 -Koordination der Phenyleinheit, wodurch das Na-Ion sandwichartig von Chelatligand und Carbanion umgeben ist.

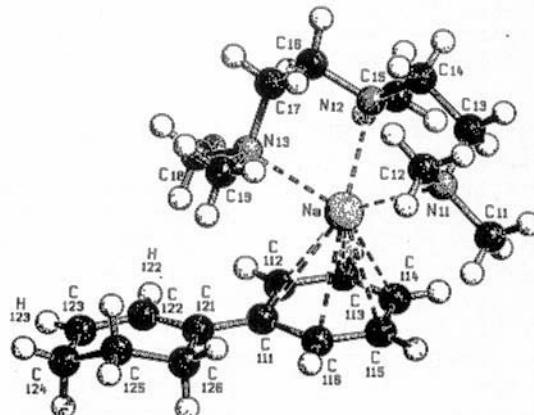


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall [13]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Na-C111 295.8(2), Na-C112 294.5(2), Na-C113 286.6(3), Na-C114 275.2(3), Na-C115 270.1(2), Na-C116 277.4(2), Na-N11 254.0(2), Na-N12 244.3(2), Na-N13 244.5(2), C111-C112 144.0(3), C112-C113 138.1(3), C113-C114 139.5(3), C114-C115 138.9(4), C115-C116 138.5(3), C111-C116 143.7(3), C111-C121 141.1(3), C121-C122 143.1(3), C122-C123 135.9(4), C123-C124 148.2(4), C124-C125 151.4(4), C125-C126 151.2(4), C126-C121 149.2(3); C112-C111-C116 113.4(2), C111-C112-C113 123.0(2), C112-C113-C114 121.4(2), C113-C114-C115 117.7(2), C114-C115-C116 121.8(2), C115-C116-C111 122.7(3), C121-C122-C123 124.3(2).

Wie ist das unterschiedliche Koordinationsverhalten der beiden Anionen zu erklären? Das $[\text{Na}(\text{pmdta})]^\oplus$ -Ion hat nahezu halbkugelförmige Gestalt, d. h. das Metall-Ion ist einseitig abgeschirmt. In **2** ist eine weitere Annäherung von $[\text{Na}(\text{pmdta})]^\oplus$ an das Allylsystem nicht möglich, da sich sonst die H-Atome der Methylgruppen von PMDTA und die der benachbarten CH_2 -Gruppen (C124-126) gegenseitig behindern würden. Die negative Ladung des planaren, konjugierten Carbanions ist aber auch auf die Phenyleinheit verteilt. Das solvatisierte Kation ist offensichtlich ohne größere Energiebarriere auf dem Carbanion verschiebbar, wobei aus sterischen und elektrostatischen Gründen eine Lage nahe der Phenylgruppe optimal ist.

Die sechs Na-C-Abstände sind nicht identisch (270 pm (C115) bis 296 pm (C112)); es liegt also keine symmetrische η^6 -Koordination vor. Nach allen bisherigen Erfahrungen^[14, 15] sind in Organonatrium-Verbindungen die Metall-C-Wechselwirkungen flexibler als in ihren Lithium-Analoga. Das ungewöhnliche Koordinationsverhalten des Carbanions in **2** kann daher durch Packungseffekte im Kristallgitter erklärt werden. Auf jeden Fall steht das Na-Ion nur mit einem

Carbanion in Wechselwirkung; alle weiteren Na-C-Abstände zu symmetrieverwandten Carbanionen sind größer als 460 pm und damit bedeutungslos.

Die Winkel in der Phenylgruppe sind ungleich; an den gegenüberliegenden C-Atomen C111 und C114 sind sie deutlich kleiner als 120°. Die C-C-Abstände der Phenylgruppe korrelieren mit den entsprechenden Na-C-Abständen: Zu kurzen C-C-Abständen gehören kurze Na-C-Abstände. Im Allylsystem sind die C-C-Abstände deutlich kürzer als diejenigen zwischen den sp^3 -hybridisierten C-Atomen C124 bis C126 (151 pm).

In diesem Kontext ist das kürzlich röntgenographisch charakterisierte Tetraphenylallylnatrium-Diethylether^[1,5] wichtig. Auch hier kann sich das Na-Ion aus sterischen Gründen dem Allylsystem nicht nähern und ist daher von zwei Phenylringen sandwichartig umgeben. Ein zusätzlich an das Na-Ion koordiniertes Ethermolekül schließt den aus beiden Phenylgruppen gebildeten Käfig ab.

Arbeitsvorschriften

- 1: a) 1-Phenylallylnatrium: *n*-Butylnatrium^[3,4] (1.8 g, 23 mmol) wird in einem Gemisch aus 70 mL Benzol und 30 mL *n*-Hexan suspendiert und unter Röhren tropfenweise mit Allylbenzol (3 mL, 23 mmol) versetzt. Nach 3 h Röhren wird vom ausgefallenen, feinkristallinen 1-Phenylallylnatrium abfiltriert. Man wäscht mit 50 mL Hexan/20 mL Benzol und trocknet bei verminderter Druck. Intensiv gelbes, pyrophores Kristallpulver (Nadeln), kaum löslich in Hexan und Benzol; unter Schutzgas bei Lichtausschluß einige Zeit haltbar. Ausbeute 2.84 g (90%) (enthalt noch etwas *n*-Butylnatrium). b): 1-Phenylallylnatrium (0.6 g, 4.3 mmol) wird in einem Gemisch aus 10 mL Hexan und 2 mL Benzol suspendiert und durch Zugabe von PMDTA (10 mL, 5 mmol) unter Röhren weitgehend gelöst. Die auf 10°C abgekühlte Lösung wird filtriert; längeres Aufbewahren bei 7°C ergibt intensiv gelbe, sehr pyrophore Nadeln von 1. Ausbeute 0.5 g (38%); löslich in Hexan, gut löslich in Benzol. Korrekte Analysen für Na, C, H, N. 1 wurde in 28% Ausbeute auch direkt aus *n*-Butylnatrium, Allylbenzol und PMDTA analog der Darstellung von 2 erhalten.
- 2: *n*-Butylnatrium (2.6 g, 32 mmol) wird in 50 mL Hexan suspendiert und durch Zugabe von PMDTA (6.3 mL, 30 mmol, getrocknet über CaH_2) gelöst. Zur gelben, trüben Lösung gibt man in einer Portion eine Lösung von 1-Phenylcyclohexen (5 g, 32 mmol) in 100 mL Benzol. Unter augenblicklicher Rottfärbung der Lösung fällt violettes 2 (8.7 g) aus, das abfiltriert und im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Aufbewahren bei 7°C weitere 0.9 g 2, darunter für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Lustempfindlich, jedoch nicht pyrophor. Gesamtausbeute 9.6 g (90% bezogen auf *n*-BuNa), korrekte Analysen für Na, C, H, N.

Eingegangen am 4. Februar 1991 [Z4420]

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 133778-91-3; 2, 133778-92-4; PMDTA, 3030-47-5; 1-Phenylallylnatrium, 114599-77-8; Allylbenzol, 300-57-2; 1-Phenylcyclohexen, 771-98-2; *n*-Butylnatrium, 3525-44-8.

- [1] N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1441.
[2] Übersichtsartikel: C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
[3] a) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 273; b) C. Schade, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 295 (1985) C25.
[4] L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 22 (1966) 257.
[5] Kristallstrukturanalyse von 1: $\text{NaC}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_3$, $P2_1/n$, $a = 867.8(4)$, $b = 1453.4(8)$, $c = 1564.9(6)$ pm, $\beta = 99.10(3)$ °, $V = 1949(2) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.068 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, vermessener Kristall $0.3 \times 0.3 \times 0.7$ mm 3 , 153 K, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich $2.25 < \theta < 67$ °, 2273 symmetriunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 6\sigma(F)$), Strukturlösung durch Direktmethoden und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen, 237 verfeinerte Parameter, $R = 0.127$, $R_w = 0.101$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; die Positionen von H2 und H3 wurden direkt bestimmt, die der übrigen H-Atome in berechneten Lagen bei der Verfeinerung mitgeführt [6, 7].
[6] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986. G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1975. Strukturzeichnungen mit SCHAKAL 88: E. Keller, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 19.
[7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe

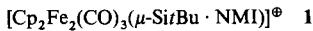
der Hinterlegungsnummer CSD-55141, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299.
[9] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104; b) G. Boche, *Privatmitteilung*.
[10] Vgl. die bei [8] zitierte Literatur.
[11] T. Clark, C. Rhode, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344, zit. Lit.
[12] U. Schümann, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* 101 (1989) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 476.
[13] Kristallstrukturanalyse von 2: $\text{NaC}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_3$, $P\bar{1}$, $a = 876.9(2)$, $b = 988.8(4)$, $c = 1274.1(3)$ pm, $\alpha = 100.52(2)$, $\beta = 94.66(2)$, $\gamma = 94.13(2)$ °, $V = 1078.3(5) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.089 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, vermessener Kristall $0.3 \times 0.3 \times 0.9$ mm 3 , 173 K, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich $2.25 < \theta < 76.5$ °, 4202 symmetriunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 3\sigma(F)$), Strukturlösung durch Direktmethoden (SHELXS-86 [6]), 288 verfeinerte Parameter, $R = 0.0610$, $R_w = 0.0608$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; die Positionen von H122 und H123 wurden direkt bestimmt, die der übrigen H-Atome in berechneten Lagen bei der Verfeinerung mitgeführt [6, 7].
[14] S. Corbin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[15] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1042. Vgl. auch Tetraphenylallylnatrium-Bis(diethylether): H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685.

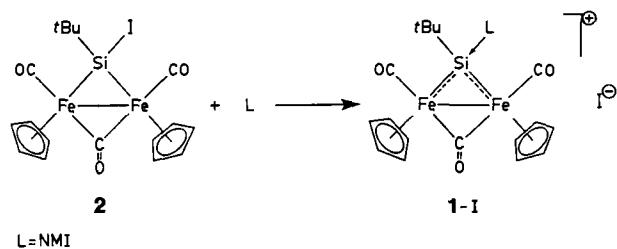
[Cp₂Fe₂(CO)₃(μ -SitBu · NMI)]I, der erste Silantriyldieisenkomplex**

Von Yasuro Kawano, Hiromi Tobita und Hiroshi Ogino*

Die Chemie der ein-^[11] und zweikernigen Carbinkomplexe^[12] ist gut untersucht, die analogen Silantriylkomplexe sind dagegen bisher unbekannt. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Struktur des ersten donorstabilisierten kationischen Silantriyldieisenkomplexes 1 (NMI =



N-Methylimidazol), der als Iodid 1-I isoliert wurde. Die Herstellung von 1-I gelang durch Austausch des Iodatoms an der Silandiylbrücke des μ -Silandiylkomplexes 2^[3] durch die starke Lewis-Base NMI.



Die neuartige silantriylverbrückte Anordnung in 1-I wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1)^[4]. Die Koordination von NMI an das Si-Atom des *tert*-Butylsilantriyl-Liganden erfolgt über das freie Elektronenpaar am

[*] Prof. Dr. H. Ogino, Y. Kawano, Dr. H. Tobita
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Nissan Science Foundation und vom Ministry of Education, Science and Culture gefördert (Grant-in-Aid for International Scientific Research Program). NMI = *N*-Methylimidazol.