

Abb. 1. Oben: Die Struktur des Kations von **3**. Unten: Die Struktur des Anions von **3**. Die Toluolmoleküle auf Gitterplätzen sind nicht abgebildet [2].

S, N) maßschneidern kann, die Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $Y-R-XM'$  bilden, welche dann mit  $MZ_n$ -Salzen reagieren. Beispielsweise erhält man aus der Reaktion einer Lösung von  $[(C_6H_4OC(=O)N)_2Ca(HMPA)_2]$ , einem Analogon von **1** mit X,Y = N,O statt N,S, mit festem  $TiCl_3$  (hartes  $Ti^{3+}$ -Ion) ein kristallines Produkt, das Ca und Ti enthält, dessen Struktur jedoch noch nicht geklärt ist. Derartige Komplexe könnten für die Trennung und Extraktion von Metall-Ionen von Bedeutung sein sowie für die Entwicklung heteronuclearer Katalysatoren. Pt-Ca-Komplexe wie **3** können auch als Modelle für Komplexe mit deprotonierten DNA-Basen als Liganden dienen, denn die in DNA vorkommenden Basen können ebenfalls durch die Formel  $Y-R-XH$  beschrieben werden (für C,G und T ist  $X = N$  und  $Y-R = C=O$ ; für A ist  $X = NH$  und  $Y-R = C=N$ ).

#### Experimentelles

**3**: 0,266 g (1 mmol)  $PtCl_2$  werden zu einer Lösung von 1,05 g (1,5 mmol)  $[Ox_2Ca(HMPA)_2]$  **2** in 10,5 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min auf 100 °C erhitzt, wodurch  $PtCl_2$  in Lösung geht. Die resultierende gelbe Lösung enthält eine kleine Menge eines gelben Pulvers ( $Ox_2Pt$ ). Durch Abkühlen des Filtrats auf 20 °C fallen gelbe kubische Kristalle von **3** aus (Rohausbeute 0,66 g, 56%); Fp = 210–213 °C; korrekte Elementaranalyse.  $^1H$ -

NMR  $[(CD_3)_2SO, 250 MHz, 20 °C]$ :  $\delta \approx 7.1$  (m, 26 H,  $Ox^{\ominus}-H$ ,  $C_6H_5CH_3$ ), 2.53 (d, 108 H, HMPA,  $J = 9.5 Hz$ ), 2.30 (s, 6 H,  $C_6H_5CH_3$ ). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** wurden unter Argon in einem öligen, polyfluorierten Kohlenwasserstoff in ein Lindemann-Röhrchen eingebracht.

Eingegangen am 2. Mai,  
veränderte Fassung am 5. September 1991 [Z 4608]

CAS-Registry-Nummern:  
**2**, 132461-58-6; **3**, 137057-16-0.

- [1] a) P. Mikuleik, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* 103 (1991) 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 428; b) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 643; c) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chem. Acta* 185 (1991) 163.
- [2] Röntgenstrukturanalyse für **3** · 2 Toluol ( $C_{10}H_{12}Ca_3Cl_4N_{22}O_{10}PtS_4 \cdot 2C_6H_6$ ), monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 19.750(4)$ ,  $b = 24.223(4)$ ,  $c = 24.379(5)$  Å,  $\beta = 101.13(2)^\circ$ ,  $V = 11443.6$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 2317.31$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.345$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 4808$ ,  $MoK_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu(MoK_\alpha) = 16.35$  cm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde durch eine Kombination aus Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Block-Matrix verfeinert. Die Pt-, Ca- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen. Eine hohe Restelektronendichte ergab sich aufgrund der stark fehlgeordneten HMPA-Liganden und der Zersetzung (20%) des Kristalls während der Datensammlung. 16 540 gemessene Reflexe ( $5 < 2\theta < 45^\circ$ ), Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Kristallzersetzung: 7508 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $F > 5\sigma(F)$ ;  $R = 0.097$ ,  $R_w = 0.104$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [3] A. T. Brooker, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] P. Sobota, T. Phizinski, T. Lis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1986) 215.
- [5] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984, S. 1070 und *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1988, S. 1181; b) *ibid.* S. 122, 1333 bzw. S. 136, 1469.
- [6] Übersicht über Strukturen von Erdalkalimetallkomplexen (besonders von Ca, Sr und Ba): N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Coord. Chem. Rev.* 87 (1988) 55.

## Neuartige vierkernige Hexapentaen-Eisenkomplexe: Erste Beispiele von Poly- $\pi$ -allylkomplexen

Von Masahiko Iyoda\*, Yoshiyuki Kuwatani, Masaji Oda,  
Kazuyuki Tatsumi und Akira Nakamura

Die zweikernigen Eisenkomplexe von [3]Cumulen (Butatrienen) wurden wegen ihrer hohen Stabilität und der einzigartigen doppelten  $\pi$ -Allylstruktur **1** mit Fe-Fe-Bindungen intensiv untersucht<sup>[1]</sup>. Obwohl vierkernige  $\pi$ -Allylkomplexe von [5]Cumulen (Hexapentaenen) mit Übergangsmetallen möglicherweise eine interessante  $\pi$ -Allylkomplex-Kettenstruktur aufweisen, wurden solche Verbindungen bisher nicht näher erforscht<sup>[2]</sup>. Es wurde lediglich berichtet, daß Hexapentaen mit  $[Fe_3(CO)_{12}]$  zu tiefpurpurroten Kristallen reagiert<sup>[3]</sup>. Wir wiederholten die Umsetzungen von [5]Cu-

[\*] Prof. Dr. M. Iyoda[\*], Dr. Y. Kuwatani, Prof. Dr. M. Oda  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. K. Tatsumi[\*], Prof. Dr. A. Nakamura  
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

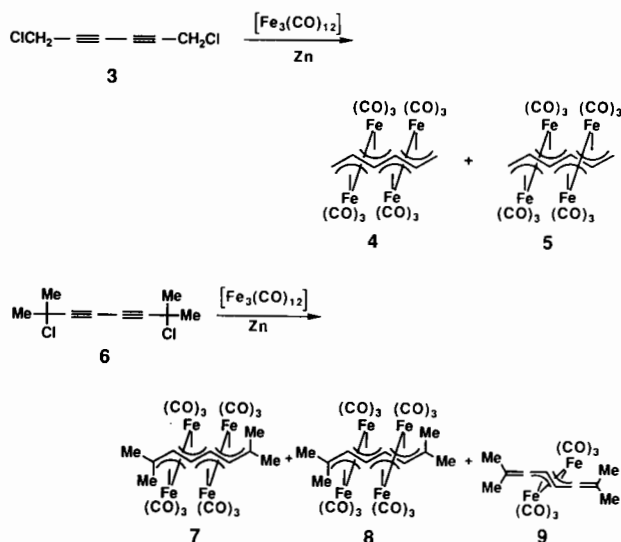
[\*] Neue Adresse: Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tokyo Metropolitan University  
Hachioji, Tokio 192-03 (Japan)

[\*] Neue Adresse: Department of Chemistry  
Faculty of Engineering Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

mulenen mit  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  und beobachteten die Bildung neuartiger vierkerniger Eisenkomplexe vom Typ 2 mit Fe-Fe-Bindungen.



Wegen seiner Unbeständigkeit wurde Hexapentaen ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ) in situ durch Reduktion von 1,6-Dichlor-2,4-hexadiin **3** mit Zink erzeugt<sup>[4]</sup>. Die Umsetzung von **3** mit Zink in einem Benzol-Isooctan-Gemisch bei 90–100°C in Gegenwart von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  ergab die beiden isomeren Hexapentaen-Eisencarbonylkomplexe **4** (1.6%) und **5** (2%). Beide Komplexe sind sowohl im festen Zustand als auch in Lösung stabil. **4** isomerisiert durch Erhitzen auf 110°C oder durch Bestrahlung (> 300 nm) zu **5**. Analog führt die Umsetzung von **6** mit Zink in Gegenwart von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  bei 90–100°C zu den Komplexen **7** (2%) und **8** (0.5%) sowie zu der bekannten Verbindung **9** (2%)<sup>[2]</sup>. Die Löslichkeit der Vierkernkomplexe **7** und **8** ist geringer als die des Zweikernkomplexes **9**. Besonders **8** ist in organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich, was wohl auf die starre Molekülstruktur zurückzuführen ist. Aufgrund der Bildung von **7** (19%) und **8** (2%) bei der Reaktion von **9** mit  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  in siedendem Isooctan können Zweikernkomplexe wie **9** als Vorstufen der Vierkernkomplexe **4** und **5** sowie **7** und **8** angesehen werden. Obwohl **7** gewöhnlich als Hauptkomponente entsteht, führt seine Bestrahlung mit UV-Licht (> 300 nm) unter Isomerisierung zu **8**.



Die Vierkernkomplexe zeigen charakteristische Elektronen- und NMR-Spektren (Tabelle 1), wobei letztere die hohe Symmetrie der Komplexe widerspiegeln. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4** und **5** weisen zwei Dubletts bei  $\delta = 4.82$  und  $4.31$  bzw.  $4.97$  und  $4.50$  auf, die von **7** und **8** nur zwei Singulets der Methylgruppen bei  $\delta = 2.57$  und  $2.13$  bzw.  $2.56$  und  $2.19$ . In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **4** und **5** erscheinen neben Carbonylsignalen drei Signale des Kohlenstoffgerüsts (**4**:  $\delta = 143.2, 84.9, 68.5$ ; **5**:  $\delta = 131.7, 79.2, 70.4$ ). Die sehr starken IR-Banden dieser Komplexe im Bereich von  $1970\text{--}2085\text{ cm}^{-1}$  rühren von Streckschwingungen terminaler CO-Gruppen her. Absorptionen im Bereich verbrückender CO-Liganden fehlen in beiden Spektren. Im Massenspektrum dieser Komplexe ist die schrittweise Eliminierung von zwölf CO-Gruppen

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4**, **5**, **7** und **8**.

**4**: Dunkelrote Prismen (aus Pentan),  $\text{Fp} = 130\text{--}133^\circ\text{C}$  (Zers.); MS:  $m/z$  (rel. Int. [%]) 636 (38,  $M^+$ ), 608 (30), 580 (10), 552 (15), 524 (12), 496 (32), 468 (100), 442 (75), 412 (34), 384 (44), 356 (51), 328 (56), 300 (67);  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.31$  (d,  $J = 2.2\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{CH}_2$ ),  $4.82$  (d,  $J = 2.2\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68.5$  (d),  $84.9$  (s),  $143.2$  (s),  $205.0$  (s),  $206.9$  (br.s),  $208.1$  (s),  $212.5$  (s); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) =  $314$  (4.20),  $347$  sh (4.07),  $466$  sh (3.52); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $2085, 2060, 2035, 1998, 1990, 1973$  (C=O).

**5**: Dunkelviolette feine Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexan),  $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$  (Zers.); MS:  $m/z$  (rel. Int. [%]) 636 (54,  $M^+$ ), 608 (21), 580 (9), 552 (17), 524 (18), 495 (48), 468 (100), 440 (65), 412 (30), 384 (43), 356 (48), 328 (60), 300 (71);  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.50$  (d,  $J = 2.4\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{CH}_2$ ),  $4.97$  (d,  $J = 2.4\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.4$  (d),  $79.2$  (s),  $131.7$  (s),  $204.5$  (s),  $207.9$  (s),  $211.9$  (s),  $212.4$  (s); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) =  $293$  sh (4.18),  $335$  sh (4.02),  $431$  sh (3.51),  $580$  (3.51); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $2070, 2025, 1999, 1980$  (C=O).

**7**: Dunkelrote Prismen (aus Pentan),  $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$  (Zers.); MS:  $m/z$  (rel. Int. [%]) 692 (45,  $M^+$ ), 664 (20), 636 (10), 608 (20), 580 (15), 552 (60), 524 (100), 496 (85), 468 (45), 440 (35), 412 (55), 384 (55), 356 (75);  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.13$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ),  $2.57$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.8$  (q),  $31.5$  (q),  $84.8$  (s),  $115.0$  (s),  $136.9$  (s); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) =  $308$  sh (4.23),  $350$  sh (4.02),  $476$  sh (3.45); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $2083, 2060, 2025, 1986, 1975, 1962$  (C=O).

**8**: Dunkelviolette feine Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$  (Zers.); MS:  $m/z$  (rel. Int. [%]) 692 (46,  $M^+$ ), 664 (33), 636 (15), 608 (24), 580 (22), 552 (67), 524 (100), 496 (91), 468 (48), 440 (37), 412 (74), 384 (46), 356 (48);  $^1\text{H}$ -NMR, (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.19$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ),  $2.56$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.2$  (q),  $32.3$  (q),  $79.9$  (s),  $117.3$  (s),  $127.1$  (s); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) =  $274$  sh (4.43),  $341$  sh (4.04),  $435$  sh (3.53),  $580$  (3.41); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $2058, 2025, 1986, 1970$  (C=O).

bis hin zu  $[\text{R}_4\text{C}_6\text{Fe}_4]^+$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) erkennbar. Über eine ähnliche Fragmentierung von Butatrien-Eisencarbonylkomplexen des Typs  $[(\text{R}_4\text{C}_4)\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{5, 61}$  wurde berichtet.

Die Struktur von **4** und **5** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1 und 2)<sup>[7]</sup>. **4** ist nahezu  $\text{C}_2$ -symmetrisch und hat eine zweizählige Achse durch den Mittelpunkt der C3-C4-Bindung (Abb. 1). Die Fe-Fe- und Fe-CO-Bin-

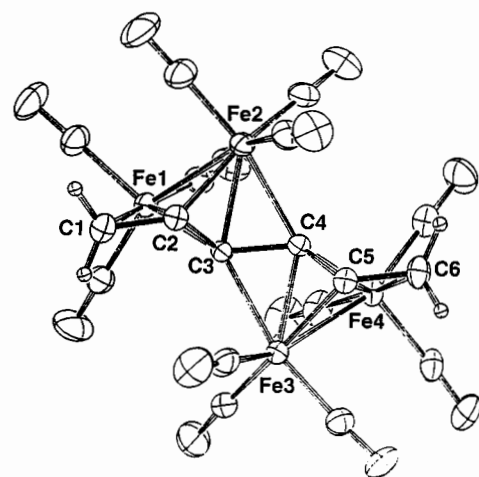


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Fe1-Fe2 2.5991(8), Fe3-Fe4 2.589(1), Fe1-C1 2.216(5), Fe1-C2 2.018(4), Fe1-C3 1.965(3), Fe2-C2 1.903(4), Fe2-C3 2.096(4), Fe2-C4 2.222(4), F3-C3 2.208(4), Fe3-C4 2.104(4), Fe3-C5 1.897(4), Fe4-C4 1.955(4), Fe4-C5 2.013(4), Fe4-C6 2.195(4), C1-C2 1.378(5), C2-C3 1.386(5), C3-C4 1.461(5), C4-C5 1.382(5), C5-C6 1.377(5); C1-C2-C3  $126.1(4)$ , C2-C3-C4  $125.8(3)$ , C3-C4-C5  $124.9(3)$ , C4-C5-C6  $125.6(4)$ .

lungslängen sind normal. Das Hexapentaengerüst ist zickzackförmig, wobei der Bindungswinkel zwischen je drei Kohlenstoffatomen im Mittel  $125.6^\circ$  beträgt. C1-C4 und C3-C6 liegen jeweils in einer Ebene, und die beiden Ebenen bilden einen Winkel von  $79.6(5)^\circ$ . Der Winkel zwischen den Ebenen Fe2-C3-C4 und Fe3-C3-C4 beträgt  $155.0(1)^\circ$ . **5** hat ein kri-

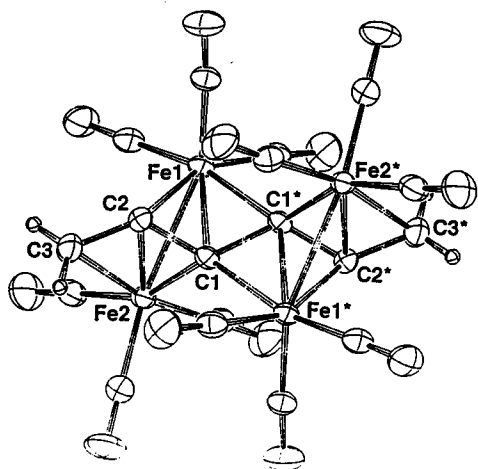


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2.577(1), Fe1-C1 2.096(5), Fe1-C2 1.927(5), Fe1-C1\* 2.183(5), Fe2-C1 1.984(5), Fe2-C2 2.024(5), Fe2-C3 2.198(6), C1-C2 1.386(7), C2-C3 1.370(8), C1-C1\* 1.454(9); C1\*-C1-C2 124.1(6), C1-C2-C3 127.9(5).

stallographisches Symmetriezentrum (Abb. 2). Der zentrale Vierring Fe1-C1-Fe1\*-C1\* ist daher perfekt planar. Die Bindungswinkel im zickzackförmigen Hexapentaengerüst betragen 124.1° und 127.9°. Die sechs Kohlenstoffatome des Hexapentaen-Liganden liegen in einer Ebene (maximale Abweichung 0.02 Å).

Die Koordinationssphäre um jedes Fe-Atom in **4** und **5** läßt sich am besten als verzerrtes Oktaeder beschreiben. In jedem Komplex liegen zwei kurze (1.897–1.984 Å) und vier lange (2.018–2.222 Å) Bindungen zwischen den Eisenatomen und den Kohlenstoffatomen des Cumulens vor. Diese Bindungsanordnung ist wie in Butatrien[bis(tricarbonylisen)]-Komplexen<sup>[8]</sup>. Hervorzuheben ist auch die Fünffachkoordination der benachbarten Kohlenstoffatome C3 und C4 in **4** und C1 und C1\* in **5**. Folglich müssen sich diese Kohlenstoffatome zwei  $\pi$ -Orbitale mit zwei Eisenatomen (Fe2 und Fe3 in **4** und Fe1 und Fe1\* in **5**) teilen. Die doppelte Koordination auf beiden Seiten der  $\pi$ -Bindung verursacht eine Verlängerung der zentralen Bindung auf 1.461(5) Å in **4** und 1.454(9) Å in **5**. Obwohl bei Übergangsmetallkomplexen von Acetylenen vergleichbare Koordinationen beschrieben wurden<sup>[9]</sup>, sind diese bei Cumulenkomplexen neu. Die vier Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen im jeweiligen Komplex sind entlang der Hexapentaenverknüpfung  $\eta^3$ -allylartig koordiniert<sup>[10]</sup> und bilden eine  $\pi$ -Allylkomplex-Kette.

Extended-Hückel-Rechnungen wurden für **4** und **5** durchgeführt<sup>[11]</sup>. Trotz der erheblichen Geometrieunterschiede, haben die beiden Isomere ähnliche Stabilität; **4** ist um nur 0.31 eV stabiler. Auch die berechnete Ladungsverteilung (Q) sowie die Fe-C- und C-C-Überlappungspopulationen (P) sind bemerkenswert ähnlich und deuten darauf hin, daß die Art der Fe-Hexapentaenbindungen in **4** und **5** im wesentlichen gleich ist. Im folgenden seien nur die wichtigsten Ergebnisse der Populationsanalyse genannt: 1) P(Fe1-C3) von 0.347 (**4**) und 0.340 (**5**) und P(Fe2-C2) von 0.369 (**4**) und 0.370 (**5**) sind deutlich größer als die anderen Fe1(Fe2)-C-Überlappungspopulationen (0.058–0.168), da diese Bindungen neben Wechselwirkungen des Fe- $\pi$ -Allyltyps auch Anteile von Fe-C- $\sigma$ -Bindungen enthalten. 2) Die zentrale C3-C4-Bindung ist erheblich schwächer als die äußeren C-C-Bindungen: P(C3-C4) = 0.903 (**4**) und 0.915 (**5**) gegenüber P(C1-C2), P(C2-C3) = 1.036–1.080. 3) Die inneren Kohlenstoffatome C3 und C4 tragen hohe positive Ladungen: Q = + 0.201 e (**4**) und + 0.187 e (**5**). 4) Die Fe-Fe-Bindungswechselwirkung bleibt nach der Koordination an Hexapentaen erhalten: P(Fe-Fe) = 0.187 (**4**) und 0.184 (**5**) im Vergleich zu

0.200 für [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Diese Ergebnisse stimmen mit unseren experimentellen Befunden überein.

Eingegangen am 7. Juni 1991 [Z 4687]

CAS-Registry-Nummern:

3. 16266-59-6; 4. 137123-38-7; 5. 137252-32-5; 6. 2431-48-3; 7. 137123-39-8; 8. 137172-95-3; 9. 56126-35-3; [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 17685-52-8.

- [1] *Gmelin Handbuch der Organischen Chemie: Organometallic Compounds*, Part C.3, Springer, Berlin 1979, S. 10.
- [2] R. B. King, C. A. Harmon, *J. Organomet. Chem.* **88** (1975) 93.
- [3] A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 1868.
- [4] Siehe W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanka, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 569; **76** (1954) 1929.
- [5] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2075; R. B. King, A. Efraty, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 657.
- [6] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 1266.
- [7] Kristallstrukturanalysen: Rigaku AFC-5R-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å, Graphit-Monochromator), 23  $\pm$  1°C. Lösung: Direkte Methoden (Auf MITHRIL basierendes TEXRAY-System). Verfeinerung: Alle Atome einschließlich Wasserstoff wurden gefunden. Die Wasserstoffatome wurden isotrop, alle anderen Atome anisotrop (full matrix least squares) verfeinert. **4**: 0.2  $\times$  0.35  $\times$  0.4 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe C2/c,  $a$  = 13.952(4),  $b$  = 10.566(5),  $c$  = 30.690(4) Å,  $\beta$  = 97.16(2)°,  $V$  = 4489(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.88 g cm<sup>-3</sup>. 7219 Reflexe gesammelt (3° < 2 $\theta$  < 60°), unabhängig: 6294; beobachtet: 3915 [ $|F_o|^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ].  $R$  = 0.039,  $R_w$  = 0.042. 323 verfeinerte Parameter. **5**: 0.15  $\times$  0.3  $\times$  0.3 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 9.088(2),  $b$  = 9.813(2),  $c$  = 7.614(2) Å,  $\alpha$  = 99.62(2),  $\beta$  = 114.59(1),  $\gamma$  = 108.94(1)°,  $V$  = 552.5(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 1,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.91 g cm<sup>-3</sup>. 3424 Reflexe gesammelt (3° < 2 $\theta$  < 60°); unabhängig: 3236; beobachtet: 1684 [ $|F_o|^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ].  $R$  = 0.042,  $R_w$  = 0.043. 162 verfeinerte Parameter. Die Kristallstrukturanalysen wurden von der Molecular Structure Corporation, College Station, TX (USA) ausgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] a) J. N. Gerlach, R. M. Wing, P. C. Elgen, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2959; b) D. Bright, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2465.
- [9] L. F. Dahl, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2450; B. F. G. Johnson, J. Lewis, B. E. Reichert, K. T. Schorpp, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1417; E. Sappa, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *ibid.* 1978, 419; J. R. Fox, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, I. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3230.
- [10] Für eine vergleichbare Bindung zwischen Butatrien und Eisen wurde der  $\eta^3$ -Allyl-Bindungstyp vorgeschlagen [8a].
- [11] Unsere Berechnungen gaben zufriedenstellend die wichtigsten Eigenschaften der durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen Strukturen von **4** und **5** wieder. Die Extended-Hückel-Parameter für Fe sind: Orbitalexponent: 4s und 4p, 1.9; 3d, 5.35 (0.5366) + 1.8 (0.6678).  $H_{ii}$ : 4s, - 9.17 eV; 4p, - 5.37 eV; 3d, - 12.7 eV. Für C und H gelten Standardparameter. Geometrische Annahmen: C-C, 1.4 Å; C-H, 1.09 Å; Fe-Fe, 2.6 Å; Fe-C(Carbonyl), 1.8 Å; C-O, 1.13 Å; das Zentrum der Fe-Fe-Bindung liegt 1.45 Å über dem der C2-C3 oder C4-C5-Bindung.

## Diastereomerentrennung durch Bildung von Einschlußverbindungen: 2,6-Dimethylnaphthalin-Komplexe von Flumethrin

Von Liborius Born und Rainer Fuchs\*

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Flumethrin **1**<sup>[1]</sup> ist ein synthetisches Pyrethroid, das zur Bekämpfung von Zecken aller Art in sehr niedrigen Aufwandmengen eingesetzt werden kann. Der Wirkstoff besteht zu 55–60% aus dem Isomerenpaar **1a** (1*R*,3*S*, $\alpha$ *R*/1*S*,3*R*, $\alpha$ *S*) und zu 40–45% aus dem Isomerenpaar **1b** (1*R*,3*S*, $\alpha$ *S*/1*S*,3*R*, $\alpha$ *R*).

Löst man den Wirkstoff **1a/1b** zur Herstellung einer kommerziellen Formulierung (Emulsionskonzentrat) in einem

\* Dr. R. Fuchs  
Pflanzenschutzzentrum Monheim  
Alfred-Nobel-Straße 50, Geb. 6550  
W-5090 Leverkusen-Bayerwerk  
Dr. L. Born  
Zentrale Forschung der Bayer AG