

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

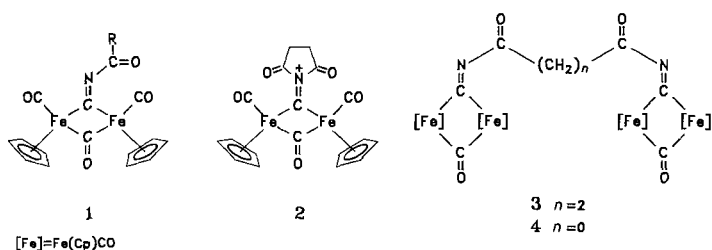
Tetraferrioazaallenium – Produkt einer neuartigen Reaktion von koordiniertem CN[−] **

Von Wolf Peter Fehlhammer*, Andreas Schröder, Joachim Fuchs und Ernst-Ulrich Würthwein*

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Mobilität des Cyanoliganden im zweikernigen Komplexanion $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ eröffnet seiner Chemie neue Möglichkeiten^[1]. Erstmals können Reaktionen auch aus der Brückenposition heraus erfolgen, in der die N-Nucleophilie des primär terminalen CN[−] drastisch gesteigert ist. Hier berichten wir über die aprotische Spaltung der CN-Dreifachbindung mit Dicarbonsäurechloriden unter sehr milden Bedingungen und die Fixierung des formal entstehenden μ -Carbidodieisen-Fragments an einem zweiten Cyanodieisen-Komplexanion.

Alkylierung und Protonierung des terminalen CN-Liganden in $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ führen direkt zu verbrückenden Aminocarbonliganden (CNR₂ bzw. CNH₂); eine Monoalkylierung (zum Isocyanid) gelingt nur mit sperrigen Alkylgruppen, eine Monoprotonierung zu CNH überhaupt nicht^[2a]. Umgekehrt wurden selbst mit Acylierungsmitteln im Überschuß nur μ -(Monoacyl)isocyanid-Komplexe des Typs 1 erhalten^[2b], und die Umsetzung mit Bernsteinsäuredichlorid, bei der die Bildung des Diacylaminocarbon-Kations 2 entropisch begünstigt sein sollte, ergibt hauptsächlich den Vierkernkomplex 3, weicht also auf die Acylierung zweier Cyano-Komplexanionen aus. Oxalylchlorid, für das eine intramolekulare Diacylierung entfällt, reagiert analog zu 4.



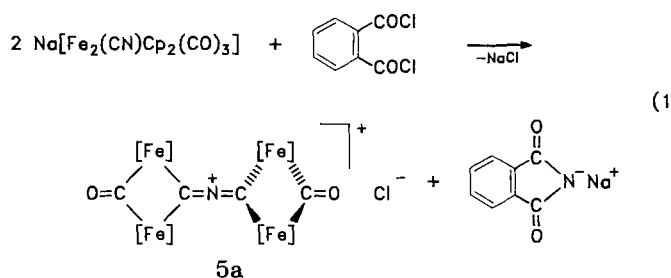
[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. A. Schröder, Prof. Dr. J. Fuchs
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

Prof. Dr. E.-U. Würthwein
Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Orléans-Ring 23, W-4400 Münster

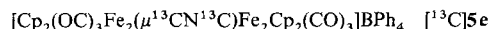
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. Wir danken Herrn Prof. H. Kaesz für wertvolle Hinweise.

Bei der Synthese von 3 (*Experimentelles*) schied sich aus der Reaktionslösung eine geringe Menge eines roten Kristallisats ab, dem wir zunächst keine Bedeutung beimaßen. Das offenbar salzartige Produkt zeigte jedoch ein ungewöhnlich bandenarmes, fast an die Carbonyl-Stammverbindung $[\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_2]$ erinnerndes IR-Spektrum und einen auffallend niedrigen Stickstoffgehalt; laut ¹H-NMR lagen neben Cyclopentadienyl keine weiteren organischen Liganden vor. Später erwies sich dieses Produkt als identisch mit 5a, dem Hauptprodukt der Umsetzung von $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ mit Phthaloyldichlorid, die einen völlig unerwarteten Verlauf nimmt.

Von der bei dieser Reaktion in 59% Ausbeute isolierten stabilen, gut kristallisierenden roten Substanz 5a ließen sich durch Anionenaustausch die Salze 5b (Anion = BF₄), 5c (PF₆), 5d (ClO₄), 5e (BPh₄), herstellen, deren Analysen übereinstimmend Stickstoffgehalte von nur ca. 1/2 N-Atom pro Fe₂Cp₂(CO)₃-Einheit ergaben. Zusammen mit der durch Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrometrie ermittelten Molekülmasse des Kations legt dies die Formulierung eines CNC-verbrückten-Vierkernkomplexes nahe. Jetzt analysierten wir auch die öfter beobachteten weißen Aufwachsungen auf den roten Kristallen und identifizierten sie als Phthalimid-Natrium, was sowohl von der Stoffbilanz als auch chemisch plausibel ist [(Gl. (1))].



Für die IR-spektroskopische Zuordnung wurde ¹³C-markiertes $[\text{Fe}_2(^{13}\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ mit Phthaloyldichlorid umgesetzt und durch nachfolgenden Cl/BPh₄-Austausch in $[\text{Cp}_2(\text{OC})_3\text{Fe}_2(^{13}\text{CN}^{13}\text{C})\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3]\text{BPh}_4$ ^{[13C]5e} überführt, dessen IR-Bande bei 1741 cm^{−1} die größte bathochrome Verschiebung (− 22 cm^{−1}) aufweist und damit einen hohen $\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$ -Anteil signalisiert. Je zwei Singu-



letts für die Cp-Liganden in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und zwei ¹³C-Resonanzsignale der terminalen CO-Liganden scheinen auf den ersten Blick mehr für eine gewinkelte Azaallyl- mit *exo*- und *endo*-Fe-Zentren zu sprechen als für eine lineare Azaallenium-Struktur mit äquivalenten Eisenatomen. Nach der Röntgenstrukturanalyse von 5e^[3] ist jedoch letztere realisiert. Abbildung 1 oben zeigt die Struktur des Kations von 5e im Kristall, in Abbildung 1 unten ist ein raumerfüllendes Kalottenmodell gezeigt. 5e ist aus zwei über eine praktisch lineare (∠ C7-N-C8 = 172.3(9)°) CNC-Brücke verbundenen *cis*-konfigurierten Fe₂Cp₂(μ -CO)(CO)₂-Einheiten aufgebaut. Weitere klare Belege für eine Formulierung als Tetraferrioazaallenium-Ion sind die identischen C7-N-(1.24(1) Å) und C8-N-Abstände (1.24(1) Å) von typischer CN-Doppelbindungslänge sowie der Winkel von 87.1(1)°, den die Fe1Fe2C7N- und Fe3Fe4C8N-Ebenen ein-

schließen. Ihn halbiert eine durch das N-Atom führende C_2 -Achse, – einziges (wenngleich nicht kristallographisches) Symmetrieelement des axialchiralen Kations, das damit je zwei Sätze äquivalenter Cp- und terminaler CO-Liganden hat. Diese Struktur bleibt in Lösung offenbar erhalten, steht doch auch sie in Einklang mit den zuvor diskutierten NMR-spektroskopischen Befunden.

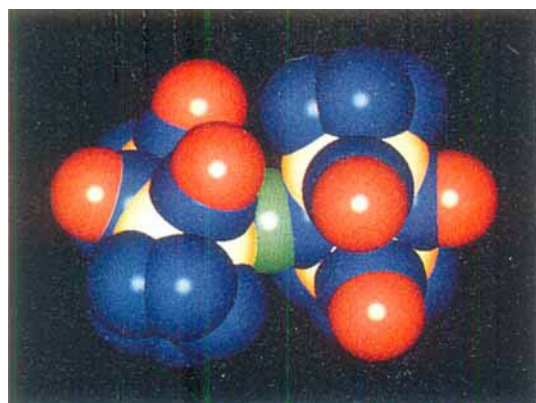
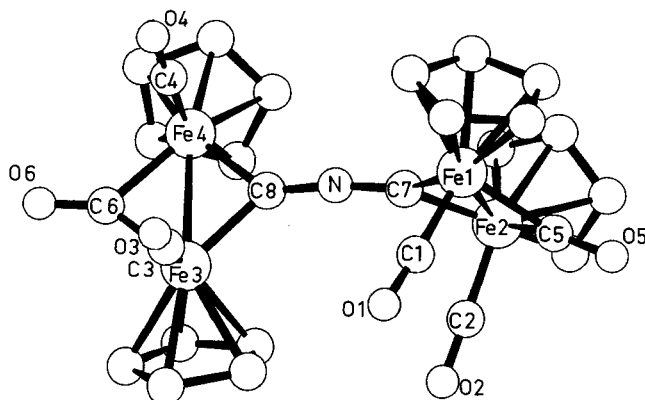
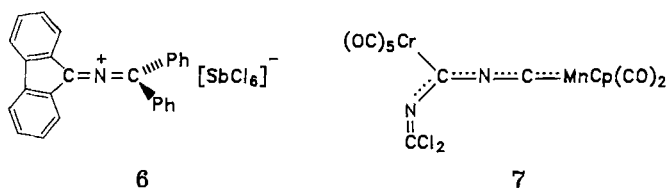


Abb. 1. Oben: Struktur von **5e** im Kristall (SCHAKAL-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2.529(4), Fe3-Fe4 2.529(4), Fe1-C7 1.900(8), Fe2-C7 1.851(9), Fe3-C8 1.916(9), Fe4-C8 1.912(10), C7-N 1.24(1), C8-N 1.24(1); C7-N-C8 172.3(9). Torsionswinkel [°]: Fe1Fe2C5/Fe1Fe2C7 161.9, Fe3Fe4C6/Fe3Fe4C8 166.9, Fe1Fe2C7N/Fe3Fe4C8N 87.1. Unten: Kalottenmodell von **5e**. Farbcode: Eisen gelb, Kohlenstoff blau, Sauerstoff rot und Stickstoff grün.

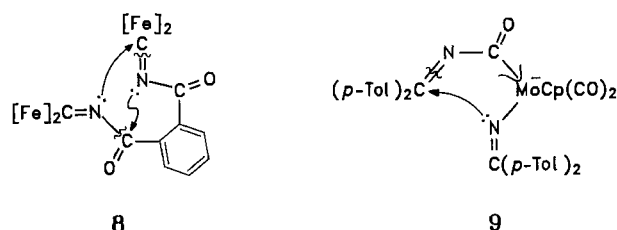
Lineare Azaallenium-Ionen finden sich sowohl in rein organischen Salzen wie **6**^[4a], als auch in ein- und zweikernigen metallorganischen Komplexen wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{tBu})_2]\text{X}$ ($\angle \text{CNC} = 171.7(4)^\circ$ ^[5]) bzw. **7** ($\angle \text{CNC} = 172.9(4)^\circ$ ^[6]).



Auch Rechnungen an entsprechenden tetralithiierten Modellverbindungen ergeben als energieärmste Struktur die Cumulenform $\text{Li}_2\text{C}=\text{N}=\text{CLi}_2^+$ mit D_{2d} -Symmetrie, die mit 1.236 Å praktisch die gleichen C=N-Bindungslängen wie **5e** aufweist^[7]. Analoges gilt für die durch ab initio 6-31G*-Geometrieoptimierung^[8] berechneten C=N-Bindungslängen in der Stammverbindung 2-Azaallenium $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2^+$

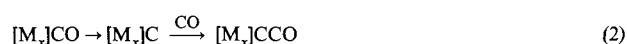
(D_{2d} , 1.237 Å^[9]), die übrigens signifikant kürzer sind als die im Aren-substituierten Derivat **6** (1.27–1.28(1) Å^[4a]). Die durchgängige Bevorzugung der Cumulen- vor der valenztautomeren gewinkelten 2-Azaallylium-Form sowie die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten C=N-Bindungslängen in den angeführten Beispielen zeigen, daß Metallkomplexfragment-Substituenten keinen besonderen strukturbestimmenden Einfluß auf das C=N=C-Gerüst haben. Im Gegensatz dazu bewirken Elektronenpaardonor-Substituenten (-OR, -NR₂) starke C=N-Bindungsaufweitungen und Abwinkelung am N-Atom^[4b].

Zum Bildungsmechanismus von **5** läßt sich derzeit lediglich anmerken, daß die CN-Bindung schon in Monoacylisocyanid-Brücken stark aufgeweitet^[10] ist ($[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNCOC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$: C-N = 1.261(6) Å^[2b], $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNC}(\text{O})\text{SEt})(\text{CO})_3]$: C-N = 1.24(1) Å^[11]) und bei Diacylierung demnach ein CN-Bindungsbruch vorprogrammiert ist. Da jedoch jeglicher Hinweis auf die Existenz N-diacylierter Cyanobridgen fehlt, favorisieren wir einen Reaktionsverlauf über den Bis(μ -acylisocyanid)diisen-Komplex **8**^[12].



Ein ähnlicher Mechanismus ist für die freilich nur entfernt verwandte Azaallenium-Bildung aus einem Ketimid und $[\text{Mo}(\text{Cl})\text{Cp}(\text{CO})_3]$, das etwa die Rolle des Phthaloyldichlorids spielt, formuliert worden. Vermutlich erfolgen dort CN-Bindungsspaltung und -neuknüpfung ebenfalls in einem 2:1 (Ketimid/Lewis-Säure)-Addukt **9** mit der Variante, daß das Heterocumulen π -gebunden im Komplexverband verbleibt und das formal dreifach negativ geladene N-Atom sich im Nebenprodukt Cyanat wiederfindet^[13]. Eine zu **8** analoge 2:1 (N-Acyldialdimin/ Et^+)-Zwischenstufe wurde schließlich für die Alkylierung von N-Benzylidencarbonsäureamiden vorgeschlagen, die zu einer formalen Disproportionierung zu höher und niedriger oxidierten 2-Azaallenium-Salzen führt^[14].

Darüber hinaus werden interessante Parallelen zwischen [Gl. (1)] und Umwandlungen von CO in Clustern wie auf Oberflächen sichtbar. Auch diese besonders im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese studierten Reaktionen sind durch eine primäre (beispielsweise Acyl-unterstützte)^[15, 16] C≡O-Bindungsspaltung gekennzeichnet, die allerdings in der Regel zu isolierbaren μ -Carbidokomplexen führt^[17]. Jedoch treten auch Reaktionsfolgen etwa der Art auf, wie sie in Gleichung (2) schematisch zusammengefaßt sind, deren formale Ähnlichkeit mit der hier diskutierten Reaktionssequenz [Gl. (3)] frappiert^[18].



Experimentelles

3 (5a): Zu 1.00 g (1.80 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ [1] in 40 mL Tetrahydrofuran fügt man bei -60°C 140 mg (0.90 mmol) Bernsteinsäuredichlorid. Die grüne Farbe der Lösung schlägt daraufhin sofort nach Rot um. Im Verlauf von 3 h bildet sich eine geringe Menge eines hellroten Niederschlags, den man auf einer auf -30°C gekühlten Fritte sammelt und im Vakuum trocknet. Diese

Substanz ist identisch mit **5a** (siehe unten). Das Filtrat wird zur Trockne eingedunstet und der Rückstand zuerst aus THF/Ether umgefällt, dann aus einer konzentrierten THF-Lösung bei -78°C ausgefören. Es resultieren 260 mg (37%) eines dunkelroten Pulvers mit Schmelzbereich $176-180^{\circ}\text{C}$, das laut Analyse 2 mol THF enthält. IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1989 \text{ vs.}, 1966 \text{ s.}, (\nu(\text{CO}_{\text{term.}})), 1802 \text{ vs.}, \text{br} (\nu(\text{CO}_{\text{Brücke}})), 1727 \text{ s.} (\nu(\text{C}=\text{O})), 1685 \text{ s.}, \text{br} (\nu(\text{CN})); \text{MS (80 eV, Einlaßtemperatur } 150^{\circ}\text{C}): m/z 788 (5\%) [M⁺], 760(4), 732(2), 704(3) [M⁺ - nCO, n = 1-3], 436(8), 408(4), 380(11) [Fe₂Cp₂(CO)₂CNR⁺, n = 3-1], 268(12) [Fe₂Cp₂CN⁺], 242(33) [Fe₂Cp₂], 186(100) [FeCp₂⁺].$

5a: Eine kräftig gerührte Lösung von 1.00 g (1.80 mmol) Na[Fe₂(CN)-Cp₂(CO)₃] in 40 mL Tetrahydrofuran wird bei -60°C mit 185 mg (0.90 mmol) Phthaloyldichlorid in 10 mL Tetrahydrofuran versetzt, worauf sie sich innerhalb weniger min von Grün nach Dunkelrot verfärbt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 4 h, entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Aceton auf und filtriert. Auf Zugabe von wenig Ether scheidet sich zunächst ein fast weißes Produkt ab, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe als Phthalimidnatrium identifiziert wird. Weiterer Ethersatz führt zur Ausfölung von dunkelrotem **5a** (770 mg, 59% Ausbeute; Fp = 210°C (Zers.)), das aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert wird. IR(Tetrahydrofuran): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2001 \text{ vs.}, 1964 \text{ s.} (\nu(\text{CO}_{\text{term.}})), 1826 \text{ s.} (\nu(\text{CO}_{\text{Brücke}})), 1777 \text{ vs.}, \text{br} (\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C})); ^1\text{H-NMR (270 MHz, CD}_3\text{OD, } 25^{\circ}\text{C}): \delta = 5.52, 5.25 \text{ (je s; Cp); Positiv-Ionen FAB-MS (DMSO/Glycin/Xenon/} 5 \times 10^{-5} \text{ Torr): } m/z 690 (19\%) [M^+], 662(6), 634(29), 606(9), 578(11), 550(17), 522(8) [M^+ - nCO, n = 1-6], 513(7), 485(10), 457(14), 429(20), 401(8) [Fe₂Cp₃(CNC)(CO)_n⁺, n = 4-0], 324(43) [Fe₂Cp₂(CN)(CO)₂], 268(21) [Fe₂Cp₂CN⁺], 186(100) [FeCp₂], 147(22) [FeCpCN⁺].$

Die Komplexe **5b-5e** wurden aus **5a** durch Anionenaustausch mit den entsprechenden Alkalimetallsalzen in Methanol hergestellt. **5e:** Ziegelrote Rhomben, Fp = 240°C (Zers.). IR(CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2011 \text{ vs.}, 1983 \text{ s.} (\nu(\text{CO}_{\text{term.}})), 1834 \text{ s.} (\nu(\text{CO}_{\text{Brücke}})), 1774 \text{ vs.}, \text{br} (\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C})), 1600 \text{ m.}, 1549 \text{ m.} (\nu(\text{Ph})); ^1\text{H-NMR ([D}_6\text{]DMSO): } \delta = 7.32-6.78 \text{ (m, 20 H. Ph)}, 5.61, 5.29 \text{ (je s, 20 H; Cp); } ^{13}\text{C-NMR ([D}_6\text{]DMSO): } \delta = 261.3 \text{ (C}=\text{N}=\text{C}), 259.6 \text{ (CO}_{\text{Brücke}}), 210.8, 209.9 \text{ (CO}_{\text{term.}}), 135.5, 125.2, 121.4 \text{ (Ph)}, 90.3, 89.7 \text{ (Cp)}.$

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, Fe, N).

Eingegangen am 5. Dezember 1991 [Z 5058]

- [1] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, F. Schoder, J. Fuchs, A. Völkl, B. Boyadjiev, S. Schrölkamp, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 181-191.
- [2] a) W. P. Fehlhammer, F. Schoder, G. Beck, K. H. Tryls, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. P. Fehlhammer, A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1992**, im Druck.
- [3] Kristallographische Daten von **5e**: Dunkelrote Rhomben aus Aceton/n-Hexan (-25°C). Raumgruppe *Pca*2₁, *a* = 23.351(2), *b* = 10.822(1), *c* = 17.526(2) Å, *V* = 4428.9 Å³, *Z* = 4; STOE-Vierkreis-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$, ω -Scan; gemessene Reflexe 4252, davon 3105 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$), 622 verfeinerte Parameter; Strukturlösung mit direkten Methoden. Einige Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, jedoch nicht mitverfeinert, *R* = 0.059 (*R_w* = 0.039). Verwendete Programme: X-ray 76, Multan-77, DIFABS, Schakal-88. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56039, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] a) M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3365-3373; b) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *ibid.* **1985**, *118*, 643-652.
- [5] F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 87-101.
- [6] G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1391-1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344-1347.
- [7] Allerdings sind die Li-C-Bindungen in Li₂C=N=CLi⁺ (*D*_{2h}; *E*_{tot}(MP2/6-31G*/6-31G*, Lit. [8]) = -160.21516 Hartree) als weitgehend ionisch aufzufassen, wofür auch die um nur 1.8 kcal mol⁻¹ energiereichere planar-lineare *D*_{2h}-Struktur spricht. Sie stellt nach der 3-21G-Frequenzanalyse den Übergangszustand der Cumulenrotation dar (vgl. jedoch *D*_{2h} H₂C=N=CH₂⁺; *E*_{rel} = 76.4(1) kcal mol⁻¹). Die Fe-C-Bindungen in **5** sind dagegen sehr viel kovalenter, d. h. die Komplexe **5** gleichen strukturell eher H₂C=N=CH₂⁺. Ein weiterer Übergangszustand mit Tetralithio-2-azaallium-Struktur (*C*_{2v}; *E*_{rel} = 25.0 kcal mol⁻¹) und zwei verbrückenden Lithiumatomen zwischen den Kohlenstoffatomen ist deutlich energiereicher.
- [8] J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, *GAUSSIAN 82*, Carnegie Mellon University, **1984**.
- [9] E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2971-2978.
- [10] Terminal koordinierte Isocyanid-Liganden weisen dagegen CN-Bindungslängen um 1.14 Å auf. Für den terminalen Alcyloisocyanid-Liganden in [Cr(CO)₅{4-CNC(O)C₆H₄NO₂}] wurde ein Wert von 1.167(10) Å bestimmt: A. Schröder, W. P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 243-250.

- [12] In Anbetracht des in *N*-Methylen-carbonsäureamiden (Lit. [4b]) und μ -Iminoacyl-isocyanid-Isocyanid-Komplexen (A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.*, im Druck) bevorzugt am Sauerstoffatom bzw. am Iminoacyl-Stickstoffatom erfolgenden elektrophilen Angriffes ist jedoch auch eine intramolekulare *O*-Acylierung zu diskutieren.
- [13] H. R. Keable, M. Kilner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 153-158.
- [14] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 857-871.
- [15] A. Ceriotti, P. Chini, G. Longoni, G. Piro, *Gazz. Chim. Ital.* **1982**, *112*, 353.
- [16] J. W. Kolis, E. M. Holt, M. A. Drezdson, K. H. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6134-6135.
- [17] Dagegen wird die CN-Bindung des isoelektronischen CN⁻ und verwandter CN-Verbindungen (HCN, NCCN, RCN) auf Metalloberflächen überraschend nicht gespalten: M. E. Kordes, W. Feng, W. Stenzel, M. Weaver, H. Conrad, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, *44*, 149-162; J. S. Somers, M. E. Kordes, R. Hemmen, T. Lindner, H. Conrad, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **1988**, *198*, 400-412. Methylisocyanid scheint eher zu isomerisieren: C. M. Friend, J. Stein, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 767-772. An Clustern lassen sich Nitrile wie Isocyanide jedoch stufenweise bis zum Amin oder Ammoniak hydrieren, siehe beispielsweise M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *ibid.* **1979**, *101*, 7238-7244 und 7255-7259; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 362-363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 381; D. E. Coons, J. C. V. Laurie, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 283-285; R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 67-72.
- [18] Übersichtsartikel: D. Shriver, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 374-379.

Photodimerisierungen von Zimtsäure im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie**

Von Gerd Kaupp*

Die noch sehr junge Kraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM, auch für Kraftmikroskop)^[1] rastert Oberflächen mit atomaren Spitzen bis hin zu atomarer Auflösung. AFM bildet van-der-Waals-Kräfte oder Konturen konstanter van-der-Waals-Kräfte ab. Dieses hochempfindliche Oberflächenabbildungsverfahren ist gut zur Untersuchung organischer Festkörperreaktionen geeignet. Ein wichtiges Teilgebiet ist die Photochemie organischer Kristalle^[2]. Die Anwendung der AFM verspricht neue Einblicke und diese sind bei topochemisch erlaubten Photoreaktionen dringend erforderlich, denn die so bezeichneten Umsetzungen verlaufen in der Regel *nicht* topotaktisch. Außerdem gibt es formale Mehrprodukte-Topochemie^[3] sowie zahlreiche Ausnahmen zur Topochemie^[4, 5]. Schließlich wird die Bildung neuer kristalliner oder amorpher Phasen von der Topochemie auch beim „Prinzip der Reaktionshöhlung“ (reaction cavity principle)^[4] traditionell *nicht* mitbehandelt, sondern es werden ohne Nachweis bis zu hohen Umsätzen (z.B. 50%) feste Lösungen vermutet^[4]. Da AFM-Studien an Gas/Festkörper-Reaktionen bereits sechs grundlegende Mechanismen für Festphasenumwandlungen ergaben (Bildung von flachen Decken, Vulkanen, Kratern, Schollen, Tälern/Hohenrücken und fortschreitenden Zonen)^[6], lag es nahe, die Neubildung der kristallinen Phasen^[7] bei den klassischen Reaktionen der Topochemie zu untersuchen. Dies sind die Photolysen von α -*trans*-Zimtsäure **1** zu α -Truxillsäure **2** und von β -*trans*-Zimtsäure **3** zu β -Truxinsäure **4**^[7]. Wir berichten hier über unsere AFM-Beobachtungen, welche Oberflächenreaktionen mit erheblichen anisotropen Materialtransporten bei den Phasenneubildungen belegen, obwohl gerade hier immer mini-

[*] Prof. Dr. G. Kaupp
FB 9 – Organische Chemie I der Universität
Postfach 2503, W-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Schering AG, der L.O.T. GmbH sowie Digital Instruments gefördert. Prof. Dr. W. Rammensee und J. Schreuer, Universität Köln, danke ich für die Flächenindizierungen.