

5 min tropfenweise (2-Diethylcarbamoylphenyl)diphenylphosphonoxid (250 mg, 0.66 mmol) in THF (3.5 mL) hinzugefügt und die entstehende braune Suspension bei 0 °C 30 min gerührt. Nach Zugabe von gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wurde das Gemisch mit Essigsäureethylester extrahiert, die Extrakte mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die säulenchromatographische Reinigung (97:3  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  zum Eluieren) lieferte 10-Phenyl-9,10-dihydro-10- $\lambda^5$ -acridophosphin-9,10-dion **2** (163 mg, 81%); farblose Nadeln, Schmp. 220–222 °C (MeOH), (Literaturwert: Schmp. 220–222 °C, Tabelle 1); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055, 1666, 1200;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.49–8.40 (m, 2H), 8.08–7.96 (m, 2H), 7.78–7.68 (m, 4H), 7.64–7.54 (m, 2H), 7.49–7.33 (m, 3H);  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext. Ref.  $\text{P}(\text{OMe})_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.0; MS (EI):  $m/z$  (%) 304(44) [ $M^+$ ]; Anal. berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ : C 75.00, H 4.31, P 10.18; gefunden: C 75.26, H 4.46, P 9.96.

Eingegangen am 12. Dezember 1995,  
veränderte Fassung am 18. März 1996 [Z 8639]

**Stichworte:** Friedel-Crafts-Reaktionen • Fries-Umlagerungen • Heterocyclen • Phosphorverbindungen • Umlagerungen

- [1] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363.  
[2] a) Cyclisierungen von *ortho*-Carbamoyldiarylsulfonen: F. Beaulieu, V. Sniekus, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6508–6509; b) korrespondierende Diarylether siehe: O. B. Familoni, I. Ionica, V. Sniekus, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht; c) korrespondierende Diarylamine siehe: J. A. Glänzer, M. Gray, S. MacNeil, V. Sniekus, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[3] L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus: Systems Based on the Phosphorus-Carbon Bond*, Wiley, New York, **1981**.  
[4] C. H. Chen, J. J. Doney, J. L. Fox, H. R. Luss, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2914–2917.  
[5] D. Hellwinkel, A. Wiel, G. Sattler, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 677–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 689–692.  
[6] a) C. Jongsma, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 121–126; b) C. Jongsma, H. Vermeer, F. Bickelhaupt, W. Schäfer, A. Schweig, *ibid.* **1975**, *31*, 2931–2935; c) H. S. Kasmai, J. F. Femia, L. L. Healy, M. R. Lauria, M. E. Lansdown, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5461–5466.  
[7] a) G. O. Doak, L. D. Freedman, J. B. Levy, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2382–2385; b) Y. Segall, I. Granoth, A. Kalir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 501–502; c) K. A. Petrov, V. A. Chazov, N. Y. Mal'kevich, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 2516–2522; *J. Gen. Chem. USSR* **1977**, 2299–2304 [*Chem. Abstr.* **1978**, *88*, 89768u].  
[8] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.  
[9] a) R. Schmid, J. Foricher, M. Cereghetti, P. Schönholzer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 370–389; b) J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, *55*, 6803–6809; c) N. W. Alcock, J. M. Brown, M. Pearson, S. Woodward, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *3*, 17–20; d) B. Schaub, J. Titus, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *37*, 4097–4100. Weitere P-haltige DMGs: e) D. C. Craig, N. K. Roberts, J. L. Tanswell, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1487–1496 (DMG =  $\text{P}(\text{S})(\text{NMe}_2)_2$ ); f) M. Yoshifuji, T. Ishizuka, Y. J. Choi, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 553–556 (DMG =  $\text{P}(\text{S})\text{Ph}(\text{NR}_2)$ ); g) L. Dashan, S. Trippett, *ibid.* **1983**, *24*, 2039–2040 (DMG =  $\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$ ); h) C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173–1176 (DMG =  $\text{P}(\text{NPh})\text{Ph}_2$ ).  
[10] Die Reaktionen wurden in verdünnten Lösungen durchgeführt (12–16 mL THF  $\text{mmol}^{-1}$ ), mit Ausnahme von Eintrag 4 (30 mL THF  $\text{mmol}^{-1}$ ). Ausbeuten 59–92%. Standardbedingungen (Einträge 1, 7, 8): a) 1.1–1.15 Äquiv.  $s\text{BuLi}/\text{TMEDA}$  (inverse Zugabe), THF, 40–90 min,  $< -70^\circ\text{C}$ ; b) 1.2–1.25 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ , 20–60 min,  $< -70^\circ\text{C}$ ; c) ges. wäßrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (Eintrag 2); b) 1.2 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ,  $< -70^\circ\text{C}$  Raumtemperatur (RT); (Eintrag 3); hergestellt nach einem bekannten Verfahren [9d]; (Eintrag 4: 2.5 Äquiv.  $s\text{BuLi}/\text{TMEDA}$ , 3.0 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ; (Eintrag 5): b) 0.6 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ , 20 min,  $< -70^\circ\text{C}$ ; (Eintrag 6): normale Addition und b) 1.25 Äquiv.  $\text{Ph}_2\text{POCl}$ ,  $< -70^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ .  
[11] a) J. Mortier, J. Moyroud, B. Bennetau, P. A. Cain, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4042–4044; b) B. Bennetau, J. Mortier, J. Moyroud, J.-L. Guesnet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1265–1271.  
[12] a) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-64“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk). b) Kristallstrukturdaten für Eintrag 5,  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M_r = 363.33$ , farblose nadelförmige Prismenbruchstücke mit den Abmessungen [mm]  $0.34(110) \times 0.84(001)$ , monoklin,  $I2/a$ ,  $a = 14.204(1)$ ,  $b = 11.015(1)$ ,  $c = 21.617(2)$  Å,  $\beta = 99.46(1)^\circ$ ,  $V = 3336.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 1504$ ,  $D_c = 1.443$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\omega$ -Scan,  $T = 200$  K, min./max. Resterlektronendichte  $0.31/-0.28$  e Å<sup>-3</sup>. Die Daten wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) gesammelt. Von insgesamt 3074 gesammelten Reflexen waren 2939 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL IRIS) und mit dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-

Verfahren gegen  $F$  (296 Parameter) verfeinert, als endgültige Werte für  $R$ ,  $wR$  und GOF ergaben sich 0.0308, 0.0352 bzw. 3.03 (für 2476 Daten mit  $F > 6.0\sigma(F)$ ). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch flächenindiziert ( $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.90$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.9275/0.9502). Wasserstoffatome wurden gemäß eines Riding-Modells mit isotrop verfeinertem  $U$  positioniert.

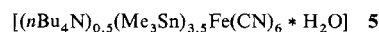
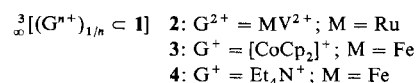
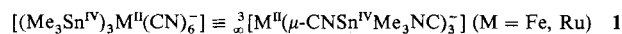
- [13] Das Ausgangsmaterial wurde durch direkte *ortho*-Metallierung (DoM) hergestellt: X. Wang, Dissertation, University of Waterloo, **1992**.  
[14] Hergestellt durch DoM unter Verwendung von (*o*-Tol)P(Ph)Cl [17a] als Elektrophil mit nachfolgender Oxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) des Phosphins.  
[15] Y. Segall, E. Shirin, I. Granoth, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, *8*, 243–254.  
[16] a) T. D. Krizan, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6155–6157; b) E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 495–498.  
[17] Einfache Umwandlungen wie Additionen von Grignard- und Alkyllithiumverbindungen sowie Reduktionen zu Phosphinen sind bekannt, vgl. Lit. [6a, 7b–c] und a) Y. Segall, R. Alkabetz, I. Granoth, *J. Chem. Res. Synop.* **1977**, 310–311; *J. Chem. Res. Miniprint* **1977**, 3541–3565; b) I. Granoth, Y. Segall, H. Leader, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 465–468; c) K.-C. Chen, S. E. Ealick, D. van der Helm, J. Barycki, K. D. Berlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1170–1177.  
[18] H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *4*, 129.

## Templatgesteuerte Synthesen polymerer Metalcyanide: ein chiraler, nanoporöser Wirt für das $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ion\*\*

Peter Schwarz, Stefan Eller, Eric Siebel, Tarek M. Soliman†, R. Dieter Fischer\*, David C. Apperley, Nicola A. Davies und Robin K. Harris\*

Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

Man spricht von molekularer Erkennung, wenn Rezeptor und Substrat oder ein Wirtssystem und dessen potentieller Gast spezifisch miteinander wechselwirken<sup>[1]</sup>. Ein „intelligenter“ Rezeptor/Wirt vermag sich auch verschiedenen Substraten/Gästen strukturell optimal anzupassen<sup>[2]</sup>. Wir haben herausgefunden, daß in die lipophilen Hohlräume des anionischen 3D-Netzwerks von **1** sterisch so ungleiche Gast-Kationen  $\text{G}^{n+}$  wie Methylviologen-Dikationen ( $\text{MV}^{2+}$ ), Cobaltocenium-Ionen [ $\text{CoCp}_2$ ]<sup>+</sup> ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) und  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ionen eingelagert werden können: Die Topologie des in den Wirt/Gast-Verbindungen **2**<sup>[3a]</sup> und **3**<sup>[4]</sup> vorliegenden, formal dem von **1** gleichenden Wirtgerüsts variiert signifikant in Abhängigkeit vom verwendeten  $\text{G}^{n+}$ -Ion<sup>[3b]</sup>.



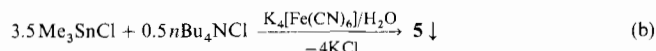
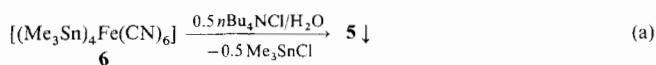
[\*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dr. P. Schwarz, Dr. S. Eller, Dipl.-Chem. E. Siebel, MSc T. M. Soliman  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg  
Telefax: Int. + 40 4123 2893

Prof. Dr. R. K. Harris, Dr. D. C. Apperley, MSc N. A. Davies  
University of Durham, Department of Chemistry  
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 191/3861127

[\*\*] Die Autoren danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem British Council (ARC-Kooperation), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nanoporöse Kristalle“), dem ägyptischen Erziehungsministerium („Channel-System“-Förderung), sowie dem EPSRC (National Solid State NMR Service, Durham) für ihre Unterstützung.

Auch bei der mit **2** und **3** typgleichen Verbindung **4** ( $G^+ = Et_4N^+$ ) deuten die Ergebnisse von schwingungs-<sup>[5]</sup> und Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>[4]</sup> auf ein strukturell dem  $nBu_4N^+$ -Ion optimal angepaßtes Wirtssystem hin. Hier berichten wir, daß mit dem großen  $nBu_4N^+$ -Ion die Verbindung **5** erhalten wird, deren neue Stöchiometrie unerwartete strukturelle Auswirkungen hat.

Sowohl durch Ionenaustausch<sup>[5]</sup> [Gl. (a)] als auch durch spontane Selbstorganisation<sup>[4]</sup> [Gl. (b)] entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte  $nBu_4NCl$ ) die in Wasser und organischen Solventien schwerlösliche Verbindung **5**<sup>[6]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse von **5**<sup>[7]</sup> verdeutlicht,



daß die unerwartete Zusammensetzung zur Bildung eines 3D-Netzwerks mit noch größeren Hohlräumen als im Gitter von **3**<sup>[4]</sup> führt. Bauelemente sind eine unendliche, helicale Kette **A** und eine 15-atomige Kette **B** (Abb. 1). Wie in **1–4** sind auch in **5** alle Sn-Atome fünffach koordiniert. Jedes Fe-Atom ist Be-

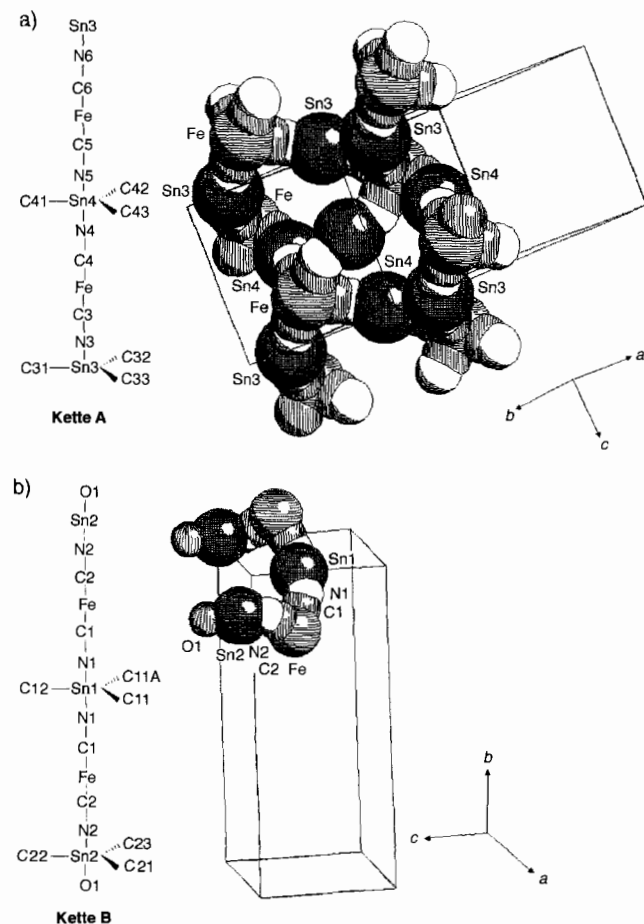


Abb. 1. a) Ausschnitt aus dem Netzwerk von **5**: SCHAKAL-Bild nur aus Ketten vom Typ A (ohne  $CH_3$ -Gruppen) mit vollständiger Atomnumerierung für vertikal verlaufende A-Helices. b) SCHAKAL-Bild und Atomnumerierung einer Kette vom Typ B (ohne  $CH_3$ -Gruppen). Atomabstände [pm] und Winkel [°]: A: Sn3-N3 229.2(14), Sn3-N6 231.7(14), Sn4-N4 224.8(14), Sn4-N5 248.0(12); C3-N3-Sn3 156.8(11), C6-N6-Sn3 154.8(13), C4-N4-Sn4 156.7(12), C5-N5-Sn4 133.6(11); C4-Fe-C6 89.9(6); C3-Fe-C5 176.9(6); B: Sn1-N1 233.6(13), Sn2-N2 218.7(13), Sn2-O1 266.4(13); C1-N1-Sn1 147.2(12), C2-N2-Sn2 137.6(12), C1-Fe-C2 90.8(6), N2-Sn2-O1 175.3(5); A/B-Verknüpfung: C1-Fe-C6 178.7(6), C2-Fe-C4 174.9(6).

standteil dreier diskreter Stränge (A,A',B); möglicherweise tragen auch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem O-Atom jeder B-Kette und CN-Gruppen<sup>[8]</sup> benachbarter B'/B''-Ketten zur Vernetzung bei (kürzeste Abstände [pm]: O1  $\cdots$  N1' 320, O1  $\cdots$  C1' 323; Abb. 2).

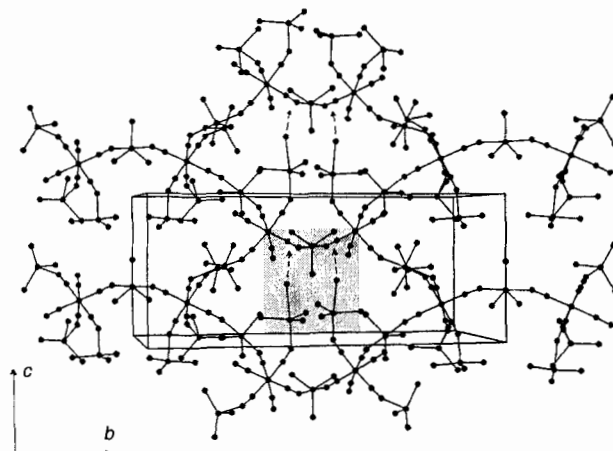


Abb. 2. Blick auf das 3D-Netzwerk von **5** entlang der *a*-Achse. Zwei benachbarte  $Sn2-O1 \cdots (N2-C2)$ -Fragmente ( $O-H \cdots NC$ -Brücken) sind durch Grautönung des Untergrunds hervorgehoben;  $nBu_4N^+$ -Ionen und Methyl-H-Atome sind weggelassen.

Abbildung 3 veranschaulicht, daß sich entlang der *c*-Achse nanometergroße Kanäle von annähernd rechteckigem Querschnitt erstrecken. Die darin nahezu paßgenau fixierten  $nBu_4N^+$ -Ionen (C74  $\cdots$  C78 1.013(4), H741  $\cdots$  H781 1.151(4) nm) sind nicht fehlgeordnet (Abb. 4). Die Achsen eines Teils der A-Helices, der Hauptbauteile der Kanaltrennwände, verlaufen ebenfalls parallel zur *c*-Achse (vgl. Abb. 1 a). Helices in polymeren Metalcyaniden wie **5**, z. B. im Fall von  $\{M-CN-E-CN\}_n$  ( $M = Cu, Mo, W$ ;  $E = SnR_3$ <sup>[9,10]</sup>) und  $\{M-NC-E-CN\}_n$

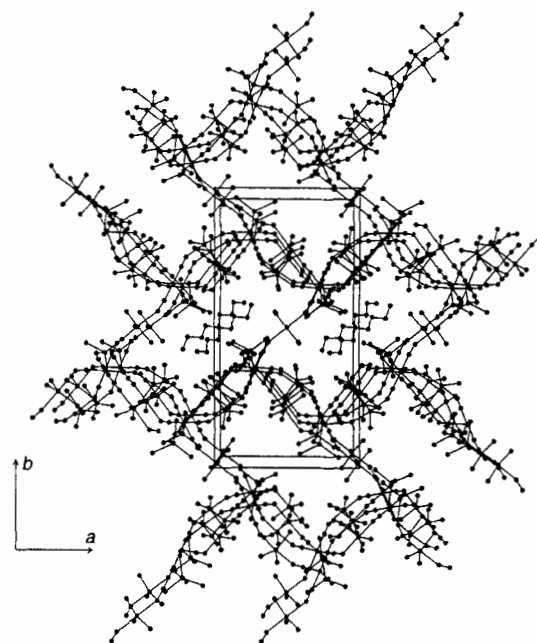


Abb. 3. Blick auf das 3D-Netzwerk von **5** (ohne Methyl-H-Atome) in Richtung der Kanäle (entlang der *c*-Achse). Nur in zwei Kanäle sind  $nBu_4N^+$ -Ionen mit eingezeichnet.

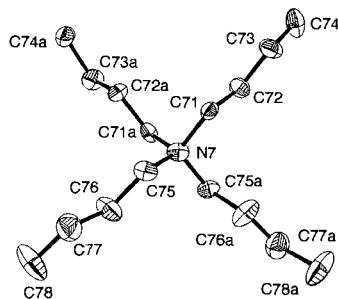


Abb. 4. ORTEP-Zeichnung des  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions von **5** (Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse; 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

( $M = \text{Co}, \text{Zn}; E = \text{Au}^{[11, 12]}$ ) sind ein neues, erst jüngst stärker beachtetes<sup>[12]</sup> Strukturmotiv. In **5** ist auch jeder quasioctaedrische  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Baustein unabhängig von der Helicität der Kette enantiomorph<sup>[13]</sup>. Das Auftreten von jeweils sechs IR- und Raman-aktiven  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden ist ungewöhnlich<sup>[14]</sup> und weist darauf hin, daß den sechs zumindest kristallographisch nicht äquivalenten CN-Li-

ganden auch unterschiedliche Schwingungskraftkonstanten zukommen<sup>[15]</sup>.

Die bei 25 °C aufgenommenen CP/MAS-NMR-Spektren (CP = cross polarisation; MAS = magic angle spinning) von **5** enthalten oft weniger Signale oder solche mit anderen relativen Intensitäten ( $I_{\text{rel}}$ ), als nach der Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit zu erwarten wären<sup>[16]</sup>. Zwar treten wie erwartet, vier diskrete  $^{119}\text{Sn}$ -Singulets auf (Tabelle 1), doch auch nach  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung (auf ca. 50 bzw. 95 %<sup>[17]</sup>) wurden nur

Tabelle 1. Festkörper-NMR-Daten (Raumtemperatur) des  $\{\text{Sn}_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ -Skeletts von **5**.

|                   |                            |      |      |         |          |      |
|-------------------|----------------------------|------|------|---------|----------|------|
| $^{119}\text{Sn}$ | $\delta_{\text{iso}}$      | 6    | -108 | -141    | -164     |      |
|                   | $I_{\text{rel}}$           | 16   | 30   | 22      | 32       |      |
|                   | $\zeta$ [a]                | -255 | -373 | -386    | -401     |      |
|                   | $\eta$ [b]                 | 0.47 | 0.00 | 0.00    | 0.00     |      |
|                   |                            |      |      |         |          |      |
| $^{15}\text{N}$   | $\delta_{\text{iso}}$      | -101 | -118 | -121    | -132 [c] | -142 |
|                   | $I_{\text{rel}}$           | 4.9  | 4.0  | 3.6     | 1        | 5.6  |
|                   | $J_{\text{SnN}}/\text{Hz}$ | 112  | 158  | 170     | -        | 158  |
|                   |                            |      |      |         |          |      |
| $^{13}\text{C}$   | $\delta_{\text{iso}}$      | 196  | 178  | 170 [c] | 165      |      |
|                   | $I_{\text{rel}}$           | 2.3  | 4.2  | 1       | 2.1      |      |

[a]  $\zeta = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}$  (Anisotropie der Abschirmung). [b]  $\eta = (\sigma_{yy} - \sigma_{xx})/\zeta$  (Asymmetrie der Abschirmung). [c] Mögliche Verunreinigung. Näheres zu den technischen Einzelheiten und den verwendeten Referenzverbindungen siehe Lit. [9] und [16].

fünf  $^{15}\text{N}$ - und vier  $^{13}\text{C}$ -Signale beobachtet (die asymmetrische Einheit enthält jeweils sechs N- und C-Atome). Statt elf möglicher Methyl- $^{13}\text{C}$ -Resonanzen weisen die Spektren nur zwei auf ( $\delta = 2.3, 3.5; I_{\text{rel}} = 1/2$ ); diese spalten bei -115 °C in sechs Singulets auf ( $\delta = -1.9, 0.9, 1.1, 3.1, 3.6, 7.0; I_{\text{rel}} = 10, 4, 32, 30, 10, 10$ ). Offenbar kommt selbst dann erst eine der vier auf der NMR-Zeitskala schnell um ihre N-Sn-X-Achsen ( $X = \text{N}, \text{O}$ ) rotierenden  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen zum Stillstand<sup>[18]</sup>. Die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -C-Atome des  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions liefern nur je ein relativ breites  $^{13}\text{C}$ -Signal ( $\delta = 57.4, 25.7, 21.0$ ), während zwei zugleich schärfere  $\delta$ -Methyl- $^{13}\text{C}$ -Resonanzen ( $\delta = 16.4, 15.5$ ) auftreten (die asymmetrische Einheit enthält je zwei dieser C-Atome). Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen der Gastkationen von **4** ( $\delta = -372.6$ ) und **5** ( $\delta = -308.2$ ); ein Signal laut asymmetrischer Einheit) unterscheiden sich deutlich. Da das experimentell bestimmte Röntgenpulverdiagramm mit dem berechneten<sup>[7]</sup> weitgehend übereinstimmt (Abb. 5), erscheint uns die Interpretation der NMR-Ergebnisse gerechtfertigt.

Eine erwähnenswerte Begleiterscheinung des  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Einbaus ist die Bildung des  $\{\text{C}2\text{-N}2\text{-Sn}2\text{Me}_3 \cdot \text{OH}_2\}$ -Fragments, das einem nur locker hydratisierten, Fe-koordinierten Stannaisocyanid-Liganden ähnelt<sup>[19]</sup>. Auffällige Indizien sind a) der relativ kurze Sn2-N2-Kontakt (218.7 pm), b) der demgegenüber

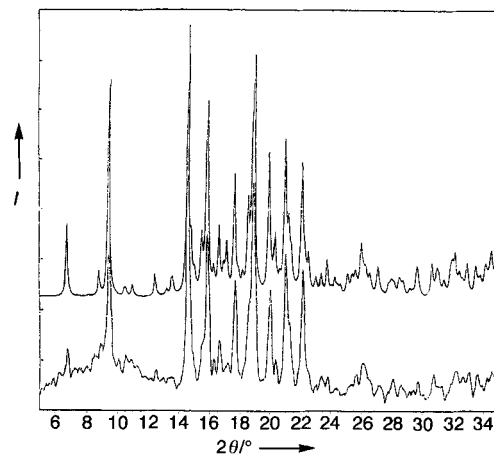


Abb. 5. Berechnetes (oben) und experimentelles Röntgenpulverdiagramm von **5** (unten).

extrem große Sn2-O1-Abstand (266.4 pm)<sup>[20, 24]</sup>, c) die Nichtplanarität des  $\text{Me}_3\text{Sn}2$ -Fragments (C21/C22/C23-Sn2-N2-Winkel: 94.8/97.3/94.4°), d) die eher einem vier- als fünffach koordiniertem Sn-Atom zuzuordnende  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz von  $\delta = +6$  (Tabelle 1)<sup>[25]</sup>, e) die für Cyanidliganden ungewöhnliche  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung von  $\delta = 196$ <sup>[26]</sup> und f) die für Fe-CN→Sn-Brücken relativ niedrige  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Frequenz von 2026  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>. Komplexe mit ausschließlich terminal gebundenen  $\text{CNER}_3$ -Liganden ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) sind unseres Wissens strukturell noch nicht charakterisiert worden<sup>[27]</sup>; somit muß vorerst auch offenbleiben, ob das Auftreten der in **5** signifikant von 180° abweichenden Fe-C2-N2- und C2-N2-Sn2-Winkel (171.4 bzw. 137.6°) allein auf eine sehr ausgeprägte Fe-C2- $\pi$ -Rückbindung zurückgeführt werden kann<sup>[28]</sup>.

Die vorgestellten Ergebnisse gelten spezifisch für das Gast/Templat-Ion  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ : Mit keinem anderen ( $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ) $_4\text{N}^+$ -Ion ( $m = 1-3, 5$ ) erhielten wir ein zu **5** streng homologes Produkt der Zusammensetzung  $[(\text{R}_4\text{N})_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_y]$  mit  $x = 0.5$ <sup>[29]</sup>.

Eingegangen am 5. Dezember 1995 [Z 8614]

**Stichworte:** Eisenverbindungen · Strukturaufklärung · Wirt-Gast-Chemie · Zinnverbindungen

- [1] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1994.
- [2] Hinsichtlich entsprechend flexibler, rein anorganischer Wirte vgl. A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311, zit. Lit.
- [3] a) S. Eller, M. Adam, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1126. b) Auch ein Homologes von **2** mit dem Benzylviologen-Dikation ist bekannt [3a].
- [4] P. Schwarz, E. Siebel, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1197.
- [5] S. Eller, P. Brandt, A. K. Brimah, P. Schwarz, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1263.
- [6] Synthese von **5**: a) Eine Suspension von 450 mg (0.519 mmol)  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **6** in einer Lösung von 273 mg (1.034 mmol)  $n\text{Bu}_4\text{Cl}$  in 35 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wurde ca. 15 h lang gerührt. Nach Filtrieren, Waschen mit kleinen Portionen  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times$ ) und Trocknen im Vakuum wurden 401 mg (0.442 mmol, 85% d. Th.) **5** erhalten. Korrekte C-, H-, N-, O-, und Sn-Analysen, Farbe fahlgrün-weiß, Zers. > 260 °C unter Farbvertiefung. TG/DTA/DTG (im Ar-Strom): Zwischen ca. 60 und 140 °C kontinuierliche Massenabnahme um nur etwa 0.7% ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt von **5**: 1.7%). b) Synthese von **5** mit ca. 50% Cyanid-Ionen, die das  $^{15}\text{N}$ -Isotop enthalten: Zu einer wäßrigen Lösung von 81.3 mg (0.192 mmol)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 79.0 mg (0.192 mmol)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{C}^{15}\text{N})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 203 mg (0.769 mmol)  $n\text{Bu}_4\text{Cl}$  in 8 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wurde

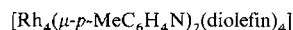
- unter Rühren eine klare Lösung von 306 mg (1.536 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 12 mL  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Ausbeute nach Aufarbeitung wie oben: 320 mg (0.352 mmol, 92% d. Th.). – Einkristallzüchtungen von **5** gemäß Gleichung (b), jedoch mit 3- bis 5fach verdünnten Lösungen. Ein analytisch und spektroskopisch von **5** nicht unterscheidbares Isotopomer  $\{(\text{nBu}_4)_0.5(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{D}_2\text{O}\}$  wurde gemäß Gleichung (b) in  $\text{D}_2\text{O}$  erhalten.
- [7] Kristalldaten von **5**:  $\text{C}_{24.5}\text{H}_{51.5}\text{N}_{6.5}\text{OFeSn}_{3.5}$ ,  $M_r = 924.48 \text{ g mol}^{-1}$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  ( $h00$  nur für  $h = 2n$ ;  $0k0$  nur für  $k = 2n$  erfüllt);  $a = 1351.4(5)$ ,  $b = 2636.3(10)$ ,  $c = 1096.2(5) \text{ pm}$ ,  $V = 3905(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.572 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1812$ . Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $4-50^\circ$ . 3880 symmetrieunabhängige Reflexe (gesamt 4049), Daten/Restriks/Parameter: 3859/0/333. Direkte Methoden, SHELXTL PLUS (VMS), Verfeinerung mit SHELXL93 (VMS).  $R_I = 0.0554$ ,  $wR2 = 0.1554$ , Flack-Parameter:  $-0.02(10)$ . Pulverdiagramm berechnet mit SHELXT/XPW;  $2\theta$ -Bereich  $0-35^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404541 angefordert werden.
- [8] a) U. Behrens, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 325; S.-I. Nishikiori, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 1199.
- [9] A. K. Brimah, E. Siebel, R. D. Fischer, N. A. Davies, D. C. Apperley, R. K. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 85.
- [10] J. Lu, W. T. A. Harrison, A. J. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2557.
- [11] S. C. Abrahams, L. E. Zyontz, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5485.
- [12] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1203.
- [13] Rotiert man einen  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Baustein von **5** um seine C1-Fe-C6-Achse (Blickrichtung: C1  $\rightarrow$  C6) im Uhrzeigersinn, so geht C2 in C3, C3 in C4 und C4 in C5 über.
- [14]  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Werte [ $\text{cm}^{-1}$ ] von **5** (mit  $\text{C}^{14}\text{N}/\text{C}^{15}\text{N}$ ): IR: 2027 m/1997 s, 2045 m/2014 s, 2065 s/2098 s, 2095 s/2063 s, 2102 sh, 2130 m/2098 s; Raman: 2026 m/1999 m, 2045 s/2020 m, 2065 s/2042 m, 2095 m/2070 s, 2100 s/2070 s, 2130 m/2101 s. Vergleichsdaten von **4** (nur  $\text{C}^{14}\text{N}$ ): IR: 2052 s, 2065 s; Raman: 2071 m, 2081 s, 2120 s.
- [15] Für CD- und NLO-Studien erwiesen sich die Einkristalle als noch zu klein.
- [16] Hinsichtlich früherer CP-MAS-NMR-Studien vgl. [4] sowie: U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718.
- [17] Mit über 90%iger  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung wurde **5** nur nach Gleichung (a) hergestellt. Hier erschienen – trotz ausgezeichneter Elementaranalysen – stets noch einige überraschend intensive Cyanid- $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale des Edukts **6**.
- [18] a) Vgl. hierzu Lit. [4] sowie: R. K. Harris, M. M. Sünnetçioğlu, R. D. Fischer, *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 2069. b) Überraschend verschiebt sich beim Abkühlen die Lage des einen Signals kontinuierlich von  $\delta = 2.2$  ( $25^\circ\text{C}$ ) nach  $\delta = 1.1$  ( $-115^\circ\text{C}$ ).
- [19] Komplexe mit  $\text{CNER}_3$ -Liganden ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) siehe: M. Moll, H.-J. Seibold, W. Popp, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 193.
- [20] Bislang in trigonal-bipyramidalen  $\{\text{Me}_3\text{SnX}(\text{H}_2\text{O})\}$ -Fragmenten gefundene Sn-O-Abstände liegen zwischen 225.4 pm ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$  [21]) und 245.1 pm ( $\text{X} = \text{NCFE}$  [22]). Der große Sn-O-Bindungslängenunterschied in der ionischen Verbindung  $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{OH}]\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}\}$  mit Sn-O(H) = 211.8(2)/212.6(2) pm bzw. Sn  $\cdots$  O(S) = 253.3(2)/268.2(2) pm [23] erscheint uns erwähnenswert.
- [21] A. Blaschette, D. Schomburg, E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 75.
- [22] M. Adam, A. K. Brimah, R. D. Fischer, X.-F. Li, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1597.
- [23] A. Blaschette, E. Wieland, P. G. Jones, I. Hippel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 55.
- [24] Weitere Vergleichsdaten finden sich u.a. in: L. Jäger, B. Freude, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 163, zit. Lit.
- [25] Aus der asymmetrischen Einheit folgen allerdings (abweichend von Tabelle 1) die relativen Häufigkeiten:  $\text{Sn1}:\text{Sn2}:\text{Sn3}:\text{Sn4} = 0.5:1:1:1$ .
- [26]  $\delta$ -Werte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von ca. 190 sind im Falle einiger  $\text{CNSnR}_3$ - und  $\text{CNPbR}_3$ -Komplexe tatsächlich gemessen worden [19].
- [27] Hauptgrund hierfür ist wohl die für  $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Derivate sehr attraktive Koordinationszahl fünf.
- [28] Interessanterweise ist gerade die Fe-C2-Bindung geringfügig kürzer als die übrigen Fe-C-Bindungen von **5** (Fe-C2 187.6(13) pm, sonst 189.7(15)–193.2(14) pm).
- [29] Für  $m = 1$  [5] sowie für **3** und **5** fanden wir  $x$ -Werte zwischen 0.5 und 1.0; bemerkenswert erscheint auch, daß mit  $\text{M} = \text{Ru}$  (anstelle von Fe) kein echtes Ru-Homologes von **5** entsteht.

## Reversible Bildung eines Organoimido-tettrahydridorhodium-Clusters mit floßartiger Struktur durch Wanderung eines $\text{RhL}_n^+$ -Komplexfragmentes\*\*

Cristina Tejel, You-Mao Shi, Miguel A. Ciriano\*, Andrew J. Edwards, Fernando J. Lahoz und Luis A. Oro\*

Zu den allgemein anwendbaren Darstellungsmethoden von Clustern gehört die Abspaltung von Liganden, wobei Zentren mit Elektronenmangel entstehen, welche die Bildung von Metall-Metall-Wechselwirkungen begünstigen<sup>[1]</sup>. Umgekehrt führt eine Erhöhung der Elektronenzahl des Clusters durch Addition von Elektronen, entweder durch Reduktion oder Addition eines Liganden, normalerweise zur Spaltung von Metall-Metall-Bindungen<sup>[2]</sup>. Wir beschreiben hier eine ungewöhnliche reversible Reaktion, bei der die Addition eines ungeladenen Zwei-Elektronen-Donors an ein Metallzentrum eines vierkernigen Komplexes durch Wanderung eines Komplexfragmentes zur Bildung von drei neuen Metall-Metall-Bindungen führt. Somit stehen dem Komplexfragment mehrere Donorstellen des Clusters zur Verfügung, und es kann durch Addition oder Abspaltung eines Zwei-Elektronen-Donors von einer Seite zur anderen wandern.

Kürzlich beschrieben wir die Darstellung und Struktur der 60-Elektronen-Cluster **1** und **2** ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ,  $\text{tfb} =$



- 1, diolfin = cod
- 2, diolfin = tfb

Tetrafluorbenzobarrelen), in denen die Organoimidoliganden ein dreieckiges Metallatomgerüst mit einer offenen Kante überbrücken; das vierte Metallatom ist  $\eta^5$  an den Arenring gebunden und nicht an den Clusterbindungen beteiligt<sup>[3]</sup>. Umsetzungen von **1** und **2** mit Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck bei  $55^\circ\text{C}$  bzw. bei Raumtemperatur in Toluol ergeben überraschenderweise die Cluster **3** bzw. **4** (Schema 1), die als



- 3, diolfin = cod
- 4, diolfin = tfb

dunkelrote, kristalline Feststoffe in 85% Ausbeute isoliert wurden (spektroskopische Daten der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). In **4** (Abb. 1) bilden die Metallatome eine planare, schmetterlingsförmige Anordnung, bei der zwei  $\text{Rh}_3$ -Dreiecke über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Eines der Dreiecke ist durch zwei *para*-Tolyimido-Liganden überkappt, wodurch eine trigonale Bipyramide aus drei Rhodium- und zwei Stickstoffatomen entsteht. Das zweite angrenzende  $\text{Rh}_3$ -Dreieck ergibt sich aus der Überbrückung einer Rhodium-Rhodium-

[\*] Dr. M. A. Ciriano, Prof. L. A. Oro, Dr. C. Tejel, Dr. Y.-M. Shi, Dr. A. J. Edwards, Dr. F. J. Lahoz, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza – C.S.I.C., E-50009 Zaragoza (Spanien), Telefax: Int. + 34/9761143

[\*\*] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für die finanzielle Unterstützung (Projekte PB92-86-C2 und PB94-1186) und für ein Stipendium für Y.-M. S. (beurlaubt vom Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences) sowie dem Human Capital and Mobility Program (CT93-0347) der Europäischen Gemeinschaft für ein Stipendium für A. J. E.