

5 min tropfenweise (2-Diethylcarbamoylphenyl)diphenylphosphoroxid (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 NH₄Cl-Lösung wurde das Gemisch mit Essigsäureethylester extrahiert, die Extrakte mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die säulenchromatographische Reinigung (97:3 CH₂Cl₂/MeOH zum Eluieren) lieferte 10-Phenyl-9,10-dihydro-10-λ⁵-acridophosphin-9,10-dion **2** (163 mg, 81%): farblose Nadeln, Schmp. 220–222 °C (MeOH), (Literaturwert: Schmp. 220–222 °C, Tabelle 1); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3055, 1666, 1200; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 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); ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃, ext. Ref. P(OMe)₃ in C₆D₆): δ = 4.0; MS (EI): m/z (%) 304(44) [M⁺]; Anal. berechnet für C₁₉H₁₃O₂P: 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

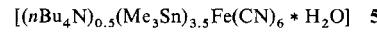
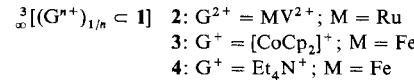
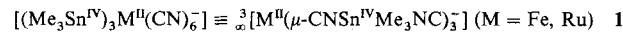
- [1] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363.
 - [2] a) Cyclisierungen von *ortho*-Carbamoyldiarylsulfonen: F. Beaulieu, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6508–6509; b) korrespondierende Diarylether siehe: O. B. Familoni, I. Ionica, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht; c) korrespondierende Diarylamine siehe: J. A. Glanzer, M. Gray, S. MacNeil, V. Snieckus, 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. Kasmal, 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. Chauzov, N. Y. Maikovich, *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 = P(S)(NMe₂)₂); f) M. Yoshifiji, T. Ishizuka, Y. J. Choi, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 553–556 (DMG = P(S)P(NR₂)₂); g) L. Dashan, S. Trippett, *ibid.* **1983**, *24*, 2039–2040 (DMG = P(O)(NMe₂)₂); h) C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173–1176 (DMG = P(NPh)Ph₂).
 - [10] Die Reaktionen wurden in verdünnten Lösungen durchgeführt (12–16 mL THF mmol⁻¹), mit Ausnahme von Eintrag 4 (30 mL THF mmol⁻¹). Ausbeuten: 59–92%. Standardbedingungen (Einträge 1, 7, 8): a) 1.1–1.15 Äquiv. sBuLi/TMEDA (inverse Zugabe), THF, 40–90 min, < -70 °C; b) 1.2–1.25 Äquiv. Ph₃POCl, 20–60 min, < -70 °C; c) ges. wäßrige NH₄Cl-Lösung (Eintrag 2); b) 1.2 Äquiv. Ph₃POCl, < -70 °C Raumtemperatur (RT); (Eintrag 3): hergestellt nach einem bekannten Verfahren [9d]; (Eintrag 4: 2.5 Äquiv. sBuLi/TMEDA, 3.0 Äquiv. Ph₃POCl; (Eintrag 5): b) 0.6 Äquiv. Ph₃POCl, 20 min, < -70 °C; (Eintrag 6): normale Addition und b) 1.25 Äquiv. Ph₃POCl, < -70 °C → 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 Strukturfaktoren) 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@chemcrys.cam.ac.uk). b) Kristallstrukturdaten für Eintrag 5, C₂₀H₁₁O₃P · CH₃OH, M_r = 363.33, farblose nadelförmige Prismenbruchstücke mit den Abmessungen [mm] 0.34{110} × 0.84{001}, monoklin, *I*2/a, *a* = 14.204(1), *b* = 11.015(1), *c* = 21.617(2) Å, β = 99.46(1) $^\circ$, V = 3336.0(5) Å³, *Z* = 8, *F*(000) = 1504, *D*_c = 1.443 g cm⁻³, 4° ≤ θ ≤ 50°, ω -Scan, *T* = 200 K, min./max. Restelektronendichte 0.31–0.28 e Å⁻³. Die Daten wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer mit Mo_κ-Strahlung (λ = 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-Fehlerquadrate-
- 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* > 6.0σ(*F*)). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch flächenindiziert ($\mu(Mo_{\text{K}\alpha}) = 1.90 \text{ cm}^{-1}$, 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 (H₂O₂) 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. Alkabets, 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 Metallocyanide: ein chiraler, nanoporöser Wirt für das nBu₄N⁺-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 Wirtsystem und dessen potentieller Gast spezifisch miteinander wechselwirken^[1]. Ein „intelligenter“ Rezeptor/Wirt vermag sich auch verschiedenen Substraten/Gästen strukturell optimal anzupassen^[2]. Wir haben herausgefunden, daß in die lipophilen Hohlräume des anionischen 3D-Netzwerks von **1** sterisch so ungleiche Gast-Kationen Gⁿ⁺ wie Methylviologen-Dikationen (MV²⁺), Cobaltocenium-Ionen [CoCp₂]⁺ (Cp = η⁵-C₅H₅) und Et₄N⁺-Ionen eingelagert werden können: Die Topologie des in den Wirt/Gast-Verbindungen **2**^[3a] und **3**^[4] vorliegenden, formal dem von **1** gleichen Wirtgerüsts variiert signifikant in Abhängigkeit vom verwendeten Gⁿ⁺-Ion^[3b].



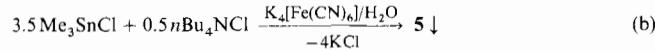
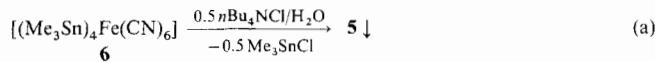
[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dr. P. Schwarz, Dr. S. Eller, Dipl.-Chem. E. Siebel, MSc T. M. Soliman
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40 4123 2893

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-[5] und Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen[4] 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^[5] [Gl. (a)] als auch durch spontane Selbstorganisation^[4] [Gl. (b)] entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte n Bu₄NCl) die in Wasser und organischen Solventien schwerlösliche Verbindung 5^[6]. Die Kristallstrukturanalyse von 5^[7] verdeutlicht,



daß die unerwartete Zusammensetzung zur Bildung eines 3D-Netzwerks mit noch größeren Hohlräumen als im Gitter von **3^[4]** 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-

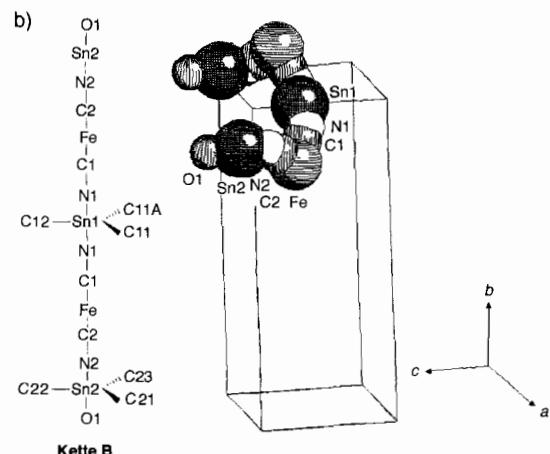
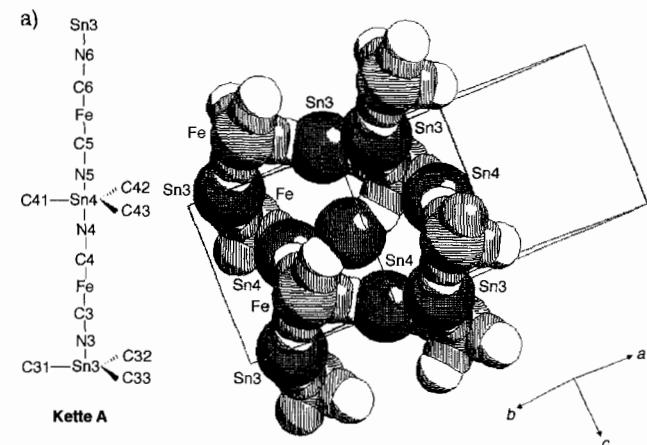


Abb. 1. a) Ausschnitt aus dem Netzwerk von 5: SCHAKAL-Bild nur aus Ketten vom Typ A (ohne CH₃-Gruppen) mit vollständiger Atomnumerierung für vertikal verlaufende A-Helices. b) SCHAKAL-Bild und Atomnumerierung einer Kette vom Typ B (ohne CH₃-Gruppen). Atomabstände [pm] und Winkel [°], A: Sn3-N3 229.2(14), 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-Fc-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^[8] benachbarter B'/B"-Ketten zur Vernetzung bei (kürzeste Abstände [pm]: O1 .. N1' 320, O1 .. C1' 323; Abb. 2).

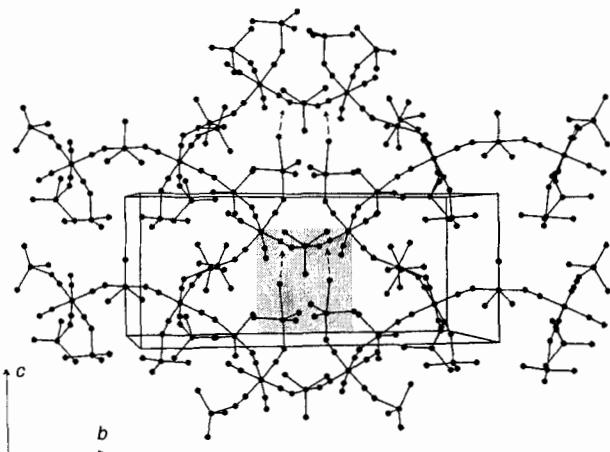


Abb. 2. Blick auf das 3D-Netzwerk von 5 entlang der α -Achse. Zwei benachbarte Sn₂O₁ \cdots (N2-C2)-Fragmente (O-H \cdots NC-Brücken) sind durch Grautönung des Untergrunds hervorgehoben; nBu_4N^+ -Ionen und Methyl-H-Atome sind weggelassen.

Abbildung 3 veranschaulicht, daß sich entlang der *c*-Achse nanometergroße Kanäle von annähernd rechteckigem Querschnitt erstrecken. Die darin nahezu paßgenau fixierten $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ionen ($\text{C74}\cdots\text{C78 } 1.013(4)$, $\text{H741}\cdots\text{H781 } 1.151(4)$ 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. 1a). Helices in polymeren Metallcyaniden wie **5**, z. B. im Fall von $\left[-\text{M}-\text{CN}-\text{E}-\text{NC}-\right]_n$ ($\text{M} = \text{Cu, Mo, W}$; $\text{E} = \text{SnR}_3^{[9, 10]}$) und $\left[-\text{M}-\text{NC}-\text{E}-\text{CN}-\right]_n$

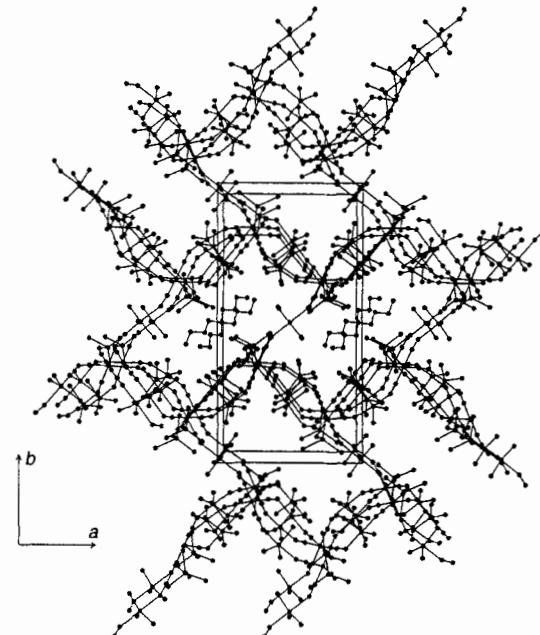


Abb. 3. Blick auf das 3D-Netzwerk von **5** (ohne Methyl-H-Atome) in Richtung der Kanäle (entlang der *c*-Achse). Nur in zwei Kanälen sind $n\text{Bu}_4^+$ -Ionen mit eingezeichnet.

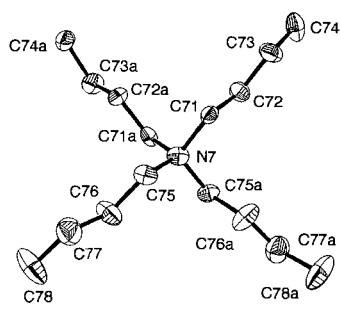


Abb. 4. ORTEP-Zeichnung des $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions von **5** (Blickrichtung entlang der *b*-Achse; 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

ganden auch unterschiedliche Schwingungskraftkonstanten zu kommen^[15].

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_{rel}), als nach der Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit zu erwarten wären^[16]. Zwar treten wie erwartet, vier diskrete ^{119}Sn -Singulets auf (Tabelle 1), doch auch nach ^{15}N -Anreicherung (auf ca. 50 bzw. 95 %^[17]) wurden nur

Tabelle 1. Festkörper-NMR-Daten (Raumtemperatur) des $\{\text{Sn}_{3,5}\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ -Skeletts von **5**.

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

[a] $\zeta = \sigma_{zz} - \sigma_{xx}$ (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}N - und vier ^{13}C -Signale beobachtet (die asymmetrische Einheit enthält jeweils sechs N- und C-Atome). Statt elf möglicher Methyl- ^{13}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 = N, O) rotierenden Me_3Sn -Gruppen zum Stillstand^[18]. Die α -, β - und γ -C-Atome des $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions liefern nur je ein relativ breites ^{13}C -Signal ($\delta = 57.4, 25.7, 21.0$), während zwei zugleich schärfere δ -Methyl- ^{13}C -Resonanzen ($\delta = 16.4, 15.5$) auftreten (die asymmetrische Einheit enthält je zwei dieser C-Atome). Die ^{15}N -NMR-Verschiebungen der Gastketionen 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^[7] 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^[19]. Auffällige Indizien sind a) der relativ kurze Sn2-N2-Kontakt (218.7 pm), b) der demgegenüber

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

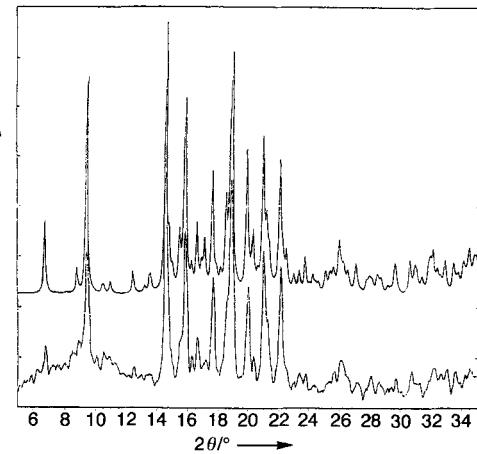


Abb. 5. Berechnetes (oben) und experimentelles Röntgenpulverdiagramm von **5** (unten).

extrem große Sn2-O1-Abstand (266.4 pm)^[20, 24], c) die Nichtplanarität des Me_3Sn_2 -Fragments ($\text{C}21/\text{C}22/\text{C}23\text{-Sn}_2\text{-N}_2$ -Winkel: 94.8/97.3/94.4°), d) die eher einem vier- als fünffach koordinierten Sn-Atom zuzuordnende ^{119}Sn -Resonanz von $\delta = +6$ (Tabelle 1)^[25], e) die für Cyanidliganden ungewöhnliche ^{13}C -Verschiebung von $\delta = 196$ ^[26] und f) die für $\text{Fe-CN} \rightarrow \text{Sn}$ -Brücken relativ niedrige $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Frequenz von 2026 cm^{-1} ^[14]. Komplexe mit ausschließlich terminal gebundenen CNE_3 -Liganden ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$) sind unseres Wissens strukturell noch nicht charakterisiert worden^[27]; somit muß vorerst auch offenbleiben, ob das Auftreten der in **5** signifikant von 180° abweichen den Fe-C2-N2- und C2-N2-Sn2-Winkel (171.4 bzw. 137.6°) allein auf eine sehr ausgeprägte Fe-C2- π -Rückbindung zurückgeführt werden kann^[28].

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 $[(\text{R}_4\text{N})_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_J$ mit $x = 0.5$ ^[29].

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 Werte 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 H_2O wurde ca. 15 h lang gerührt. Nach Filtrieren, Waschen mit kleinen Portionen H_2O (3 ×) 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 % (H_2O -Gehalt von **5**: 1.7 %). b) Synthese von **5** mit ca. 50 % Cyanid-Ionen, die das ^{15}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 H_2O wurde

unter Röhren eine klare Lösung von 306 mg (1.536 mmol) Me_3SnCl in 12 mL H_2O 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 verdünnteren Lösungen. Ein analytisch und spektroskopisch von **5** nicht unterscheidbares Isotopomer [$(n\text{Bu}_4)_2\text{Sn}(\text{Me}_3\text{Sn})_{3,5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{D}_2\text{O}$] wurde gemäß Gleichung (b) in D_2O erhalten.

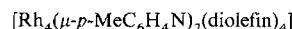
- [7] Kristalldaten von **5**: $C_{24,5}\text{H}_{51,5}\text{N}_{6,5}\text{OFeSn}_{3,5}$, $M_r = 924.48 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, $P2_12_12$ ($h00$ nur für $h = 2n$; $0k0$ nur für $k = 2n$ erfüllt); $a = 1351.4(5)$, $b = 2636.3(10)$, $c = 1096.2(5) \text{ pm}$, $V = 3905(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.572 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1812$. Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $T = 23^\circ\text{C}$, 2θ -Bereich: $4 - 50^\circ$, 3880 symmetriuneabhängige Reflexe (gesamt 4049), Daten/Restraints/Parameter: 3859/0/333. Direkte Methoden, SHELXTL PLUS (VMS), Verfeinerung mit SHELXL93 (VMS). $R_I = 0.0554$, $wR_2 = 0.1554$, Flack-Parameter: $-0.02(10)$. Pulverdiagramm berechnet mit SHELXT/XPOW; 2θ -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. Aupperley, 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 → C6) im Uhrzeigersinn, so geht C2 in C3, C3 in C4 und C4 in C5 über.
- [14] $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Werte [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 C^{14}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. Aupperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718.
- [17] Mit über 90%iger ^{15}N -Anreicherung wurde **5** nur nach Gleichung (a) hergestellt. Hier erschienen – trotz ausgezeichneter Elementaranalysen – stets noch einige überraschend intensive Cyanid- ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Signale des Edukts **6**.
- [18] a) Vgl. hierzu Lit. [4] sowie: R. K. Harris, M. M. Sünnetiçoglu, 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°C) nach $\delta = 1.1$ (-115°C).
- [19] Komplexe mit CNER_3 -Liganden ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$) 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 ($X = \text{H}_2\text{O}$ [21]) und 245.1 pm ($X = \text{NCFe}$ [22]). Der große Sn-O-Bindungsängenunterschied in der ionischen Verbindung $\{\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_2\text{OH}\}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}$ mit $\text{Sn}-\text{O}(\text{H}) = 211.8(2)/212.6(2) \text{ pm}$ bzw. $\text{Sn} \cdots \text{O}(\text{S}) = 253.3(2)/268.2(2) \text{ pm}$ [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: $\text{Sn1:Sn2:Sn3:Sn4} = 0.5:1:1:1$.
- [26] δ -Werte im ^{13}C -NMR-Spektrum von ca. 190 sind im Fall einiger CNSnR_3 - und CNPbR_3 -Komplexe tatsächlich gemessen worden [19].
- [27] Hauptgrund hierfür ist wohl die für $\text{Me}_3\text{Sn}^{IV}$ -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 $M = \text{Ru}$ (anstelle von Fe) kein echtes Ru-Homologes von **5** entsteht.

Reversible Bildung eines Organoimido-tetrarhodium-Clusters mit floßartiger Struktur durch Wanderung eines 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^[1]. 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^[2]. 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** (cod = 1,5-Cyclooctadien, tbf =



- 1, diolefin = cod
2, diolefin = tbf

Tetrafluorobenzobarrelen), in denen die Organoimidoliganden ein dreieckiges Metallatomgerüst mit einer offenen Kante überbrücken; das vierte Metallatom ist η^5 an den Arenring gebunden und nicht an den Clusterbindungen beteiligt^[3]. Umsetzungen von **1** und **2** mit Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck bei 55°C bzw. bei Raumtemperatur in Toluol ergeben überraschenderweise die Cluster **3** bzw. **4** (Schema 1), die als



- 3, diolefin = cod
4, diolefin = tbf

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 Rh_3 -Dreiecke über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Eines der Dreiecke ist durch zwei *para*-Tolylimido-Liganden überkappt, wodurch eine trigonale Bipyramide aus drei Rhodium- und zwei Stickstoffatomen entsteht. Das zweite angrenzende 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. + 34/761143

[**] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für die finanzielle Unterstützung (Proyectos 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 Programm (CT93-0347) der Europäischen Gemeinschaft für ein Stipendium für A. J. E.