

# Maximale Funktionalisierung von Metallocenen: Decaallylferrocen und Derivate\*\*

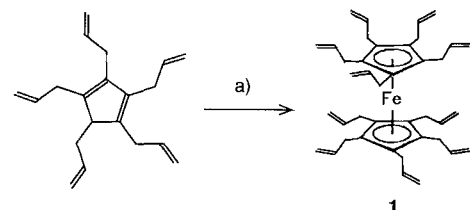
Peter Jutzi\*, Christoph Batz, Beate Neumann und Hans-Georg Stammer

Mehrfach funktionalisierte Metallocene sind unter ganz unterschiedlichen Gesichtspunkten sehr reizvolle Moleküle<sup>[1]</sup>. Durch Substitution am Metallocengerüst lassen sich die elektronischen und sterischen Verhältnisse im Vergleich zu denen der Stammverbindungen entscheidend verändern. Mit geeigneten Substituenten in der Seitenkette ist der Einbau des entsprechenden Metallocens in Polymere<sup>[2]</sup>, die Herstellung diskotischer Flüssigkristalle<sup>[3]</sup> oder im Rahmen der Dendrimer-Strategie der Aufbau hochverzweigter Systeme möglich. Durch eine Funktionalisierung mit Redoxseinheiten können möglicherweise Elektronenspeichersysteme synthetisiert werden, die mehrere Elektronen bei gleichem Potential simultan übertragen können. Für solche molekularen Elektronenreservoirs werden spezielle Eigenschaften vorausgesagt<sup>[4]</sup>; sie werden bereits zur Modifizierung von Elektroden<sup>[5]</sup> und in elektrochemischen Sensoren angewendet<sup>[6]</sup>. Diesbezüglich erscheint die zehnfache Funktionalisierung eines Metallocens besonders attraktiv.

In der Klasse der Metallocene sind von Ferrocen bei weitem die meisten Derivate bekannt<sup>[7]</sup>. Das einzige bekannte, zehnfach substituierte Ferrocen<sup>[8–11]</sup>, das zur Einführung weiterer Funktionen an der Peripherie geeignet ist, ist Decabenzylferrocen, das durch Friedel-Crafts-Substitutionen weiter funktionalisiert werden kann<sup>[3]</sup>. Als nachteilig erweist sich hierbei allerdings, daß bei der Substitution oft Gemische aus *ortho*- und *para*-Produkt entstehen. Von Interesse ist hierbei ein von Astruc et al. beschriebener Weg, bei dem ebenfalls von Sandwichverbindungen ausgegangen wird und der über mehrfache basische Alkylierung unter anderem zu sechsfach ferrocenylsubstituierten Komplexen führt<sup>[12, 13]</sup>.

Mit Decaallylferrocen **1**, dessen Synthese wir hier beschreiben, stellen wir ein Ferrocen vor, das durch einfache Folgereaktionen sehr leicht und vielseitig weiter ( $n \times 10$ )-fach funktionalisiert werden kann.

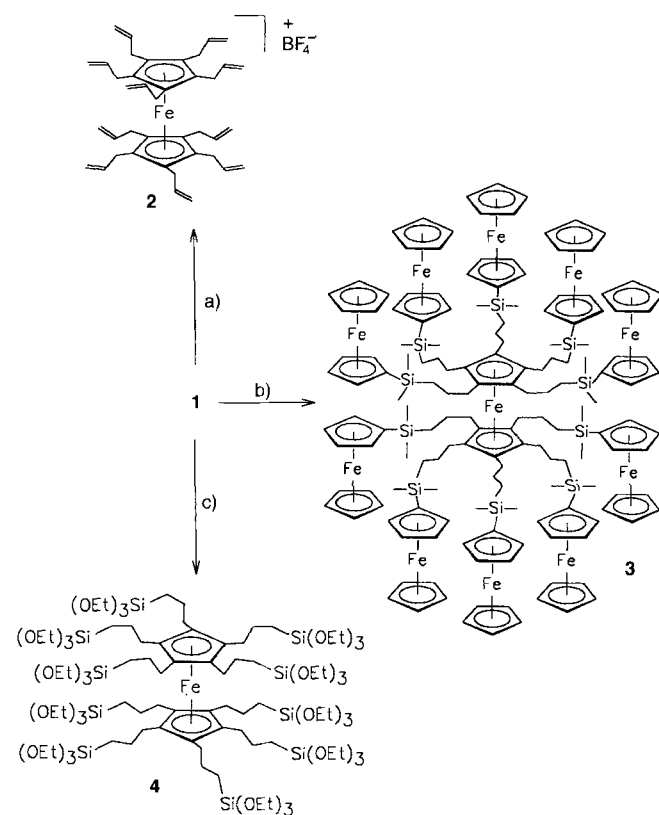
Schlüsselverbindung zur Synthese von **1** (Schema 1) ist 1,2,3,4,5-Pentaallylcyclopentadien, das in einer Eintopfsynthese aus Cyclopentadien und Allylbromid erhalten wird<sup>[14]</sup>. Decaallylferrocen **1** läßt sich nach Standardmethoden aus Kalium-pentaallylcyclopentadienid<sup>[14]</sup> und Eisen(II)-chlorid in THF bei Raumtemperatur herstellen. Es fällt in Form von kleinen, orangefarbenen Kristallen an, die sich allerdings nicht für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. In Substanz ist **1** gegen



Schema 1. a) 1. KH, THF; 2.  $\text{FeCl}_2$  (0.5 Äquiv.), THF, Raumtemperatur, 3 d.

Luft und Feuchtigkeit stabil, die Verbindung löst sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, zersetzt sich aber in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Chloroform langsam zu einer tiefroten, bisher nicht genauer charakterisierten Verbindung. Elektrochemisch läßt sich **1** reversibel bei einem Potential von  $E_{1/2} = 0.144 \text{ V}^{[15]}$  oxidieren. Dieser Wert liegt zwischen denen für unsubstituiertes Ferrocen ( $0.337 \text{ V}^{[15]}$ ) und Decamethylferrocen ( $-0.163 \text{ V}^{[15]}$ ). Dies läßt sich mit dem geringeren induktiven Effekt der Allylgruppe im Vergleich zu dem des Methylsubstituenten, aber auch mit sterischen Effekten erklären. Der direkte Vergleich mit Octaallylferrocen **5**, das analog zu **1** aus Kaliumtetraallylcyclopentadienid<sup>[14]</sup> erhalten werden kann, zeigt, daß induktive Effekte allein nicht ausreichen, um die Lage des Redoxpotentials von sterisch anspruchsvoll substituierten Ferrocenen zu erklären<sup>[16]</sup>. Das Redoxpotential von **5** wurde zu  $E_{1/2} = 0.100 \text{ V}^{[15]}$  bestimmt und ist damit im Vergleich zu dem von **1** kathodisch und nicht anodisch verschoben.

Die chemische Oxidation von **1** mit  $\text{NOBF}_4$  führt zum Decaallylferrocenium-Salz **2** (Schema 2), das in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich ist und aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Form blaugrüner Nadeln kristallisiert.

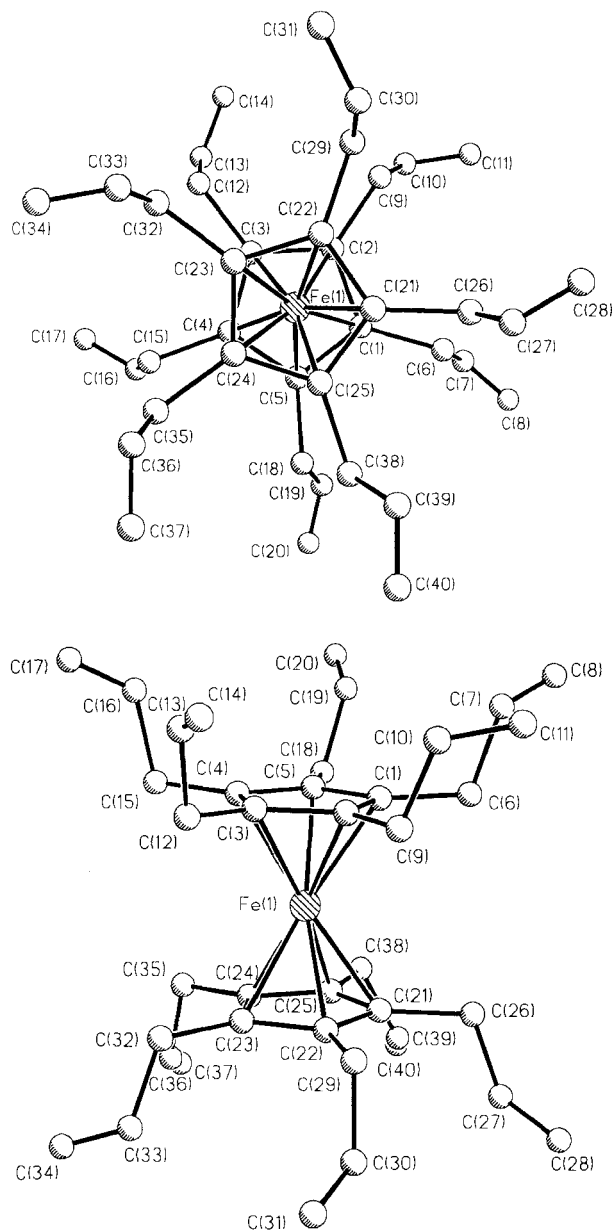


Schema 2. a)  $\text{NOBF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Raumtemperatur; b)  $\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{Fc}$  (10 Äquiv.), Karstedt-Kat. (1proz. in Toluol), Xylol, Raumtemperatur, 1 d; c)  $\text{HSi}(\text{OEt})_3$  (Überschuß), Karstedt-Kat. (1proz. in Toluol), Toluol, Rückfluß, 1 d.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations von **2** im Kristall<sup>[17]</sup>. Bei der Anordnung der Allylgruppen, die „spinnenartig“ vom Zentrum des Moleküls weg weisen, ist keine Vorzugsrichtung für die Stellung der terminalen Doppelbindung vorhanden. Der Fe-Cp-Abstand ist mit  $1.715 \text{ Å}$  genauso groß wie in ähnlich substituierten Ferrocenium-Kationen<sup>[16a, 18]</sup>. Interessant und für zehnfach substituierte Ferrocene ungewöhnlich ist die nahezu ekliptische Anordnung der beiden nur um  $15^\circ$  gegeneinander verdrehten Cp-Ringe.

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. C. Batz, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer  
Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität  
D-33501 Bielefeld  
Telefax: Int. + 521/106-6026

[\*\*] Wir danken Dipl.-Ing. K. Hägele (Arbeitsgruppe Prof. Przybylski, Universität  
Konstanz) für die Aufnahme der FAB-Massenspektren.

Abb. 1. Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) des Kations von **2** im Kristall.

Die platin-katalysierte Hydrosilylierung von **1** mit zehn Äquivalenten Dimethylsilylferrocen in Xylol führt nahezu quantitativ zum zehnfach ferrocenylsubstituierten Ferrocen **3** (Schema 2), das als dunkelorange-farbener, wachsartiger Feststoff anfällt, der sich in polaren und aromatischen Lösungsmitteln gut löst. Die zehnfache Substitution wird dadurch belegt, daß die Signale für vinyliche H- und C-Atome in den  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren fehlen; außerdem kann im FAB-Massenspektrum das Molekülion detektiert werden. In den NMR-Spektren dieser Verbindung treten auch Signale für das  $\alpha$ -Hydrosilylierungsprodukt auf (Tabelle 1), das zu ca. 10% gebildet wird. Dies bedeutet, daß durchschnittlich eine der zehn äußeren Ferrocenyleinheiten nicht über eine Propandiyllkette, sondern über die isomere Methylethandiyllkette an den Grundkörper gebunden ist.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **3** ergab, daß die äußeren Ferrocenyleinheiten, die reversibel ( $I_a/I_c \approx 1$ ) bei  $E_{1/2} = 0.40\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl) oxidiert werden können, äquivalent sind. Außerdem erkennt man gut eine zweite Welle für die

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1** sowie **3**–**5**.

**1**:  $^1\text{H}$ -NMR [a]:  $\delta = 2.94$  (d, 2H,  $^3J = 6.7\text{ Hz}$ ), 4.80–5.05 (m, 2H), 5.62–5.75 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR [a]:  $\delta = 30.25$  (Fc-CH<sub>2</sub>), 82.33 (C<sub>3</sub>R<sub>3</sub>), 114.96 (=CH<sub>2</sub>), 137.96 (–CH=); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 586 (100) [ $M^+$ ], 546 (2) [ $M^+ - \text{C}_3\text{H}_4$ ], 321 (2.5) [ $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Fe}^+$ ]

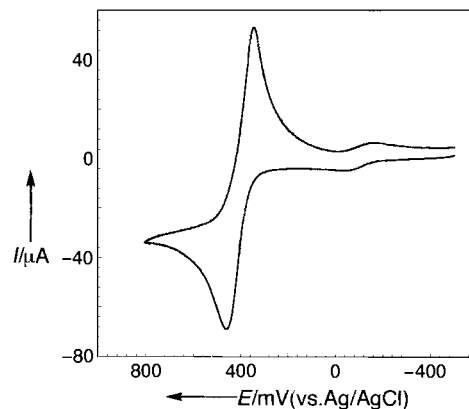
**3**:  $^1\text{H}$ -NMR [a]:  $\delta = 0.19$  [c]/0.22 (2s, 60H, SiCH<sub>3</sub>), 0.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub> [c]), 0.65–0.80 (m, 20H, SiCH<sub>2</sub>), 1.20–1.35 (m, 20H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.97–2.12 (m, 20H, C<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.08/4.10 (2s), 4.05–4.08 (m), 4.29 (m) (zusammen 90H, Fc-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR [b] (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.57$  [c],  $-1.47$  (SiCH<sub>3</sub>), 19.12, 28.24, 31.41 ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 9.71 (CH<sub>3</sub> [c]), 68.53 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>), 71.10, 73.40 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>CSi), 71.20 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>CSi), 83.8 (C<sub>3</sub>R<sub>3</sub>);  $^{29}\text{Si}$ -NMR [b]:  $\delta = -2.8$ ,  $-0.5$  [c]; FAB-MS [d]:  $m/z$  (%): 3029 (100) [ $M^+ + \text{H}$ ], 2786 (89) [ $M^+ - \text{FcSiMe}_2$ ], 2543 (37) [ $M^+ - 2 \times \text{FcSiMe}_2$ ], 1514 (15) [ $M^{2+}$ ], 1169 (58), 927 (46)

**4**:  $^1\text{H}$ -NMR [b]:  $\delta = 0.52$  (CH<sub>3</sub> [c]), 1.19 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.33 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.12 (m, 2H, C<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.21 (t,  $^3J = 6.9\text{ Hz}$ , 9H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.79 (q,  $^3J = 6.9\text{ Hz}$ , 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR [b]:  $\delta = 11.95$ , 25.80, 29.99 ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 11.4 (CH<sub>3</sub> [c]), 82.81 (C<sub>3</sub>R<sub>3</sub>), 18.37, 58.18 (OEt), 17.96, 59.10 (OEt [c]);  $^{29}\text{Si}$ -NMR [b] (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -45.43$ ; FAB-MS [d]:  $m/z$  (%): 2228 (90) [ $M^+$ ], 2065 (100) [ $M^+ - \text{Si}(\text{OEt})_3$ ], 1901 (60) [ $M^+ - 2\text{Si}(\text{OEt})_3$ ], 1141 (37) [ $\text{FeC}_3\text{R}_3^+$ ]

**5**:  $^1\text{H}$ -NMR [a] (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.85$ – $2.91$  (m, 16H, Fc-CH<sub>2</sub>R), 3.65 (s, 2H, C<sub>3</sub>R<sub>4</sub>H), 4.91–5.05 (m, 16H), 5.76–5.96 (m, 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR [b]:  $\delta = 30.17/31.49$  (FcCH<sub>2</sub>), 82.19/83.88 (C<sub>3</sub>R<sub>4</sub>H), 114.78/114.90 (=CH<sub>2</sub>), 137.52/137.84 (–CH=); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 506 (100) [ $M^+$ ]

[a]  $^1\text{H}$ -NMR: 300.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 75.47 MHz,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: 59.59 MHz; wenn nicht anders angegeben: CDCl<sub>3</sub>, 25 °C. [b]  $^1\text{H}$ -NMR: 500.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 125.7 MHz,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: 99.4 MHz; wenn nicht anders angegeben: CDCl<sub>3</sub>, 25 °C. [c] Signal für das  $\alpha$ -Hydrosilylierungsprodukt. [d] Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol.

zentrale Ferroceneinheit ( $E_{1/2} = -0.10\text{ V}$  vs. Ag/AgCl), deren Intensität ungefähr ein Zwölftel der der großen Welle beträgt (Abb. 2). Daß das Intensitätsverhältnis nicht genau 1:10 ist, läßt sich mit Adsorptionsphänomenen an der Elektrodenoberfläche erklären.

Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca.  $8.8 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ), Leitelektrolyt:  $0.1\text{ mol L}^{-1}$   $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , 20 °C, Au-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

Durch Hydrosilylierung von **1** mit Triethoxysilan wurde das 30-fach ethoxysubstituierte Ferrocen **4** erhalten (Schema 2); allerdings muß im Vergleich zur Synthese von **3** länger gerührt und erhitzt werden, um die vollständige Addition an die zehn Doppelbindungen zu erreichen. Auch hier wird das  $\alpha$ -Hydrosilylierungsprodukt in ca. 10% Ausbeute erhalten. Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **4** wurde ein Potential von  $E_{1/2} = -0.055\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl) bei einer Peakseparation von  $\Delta E_p = 87.6\text{ mV}$  bestimmt (Bedingungen siehe Cyclovoltammogramm von **3**).

Decaallylferrocen ist ein ideales Substrat für die weitere, ( $n \times 10$ )-fache Funktionalisierung im Sinne der Dendrimer-Strat-

tegie. Die Hydrosilylierung ist eine (von mehreren möglichen) leicht anzuwendenden Reaktionen zum Aufbau von metallorganischen sternförmigen Molekülen, die als Bausteine für redox-aktive Polymere (z.B. über den Sol-Gel-Prozeß) oder als molekulare Mehrelektronenreservoirs dienen können. Die vorgestellte Strategie sollte auch für die Synthese anderer Metalloene oder Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen geeignet sein; sie ermöglicht ganz allgemein die Herstellung hochgradig funktionalisierter Verbindungen.

### Experimentelles

1: 0.611 g Kaliumpentaallylcyclopentadienid (2.00 mmol) und 0.303 g  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}_{1.4}$  (1.33 mmol) werden bei Raumtemperatur mit 50 mL THF versetzt und 3 d gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit Hexan. Nach Filtration engt man ein und kristallisiert bei ca. 0 °C. Man erhält 0.37 g (63 %) als orangefarbene Nadeln, Schmp. 195 °C.

2: Eine Mischung aus 130 mg (0.222 mmol) 1 und 40 mg (0.342 mmol)  $\text{NOBF}_4$  wird unter Rühren mit 5 mL Acetonitril versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt etwas ein und läßt die Lösung in einer Diethylether-Atmosphäre einige Tage stehen, woraufhin 0.13 g (87 %) 2 in Form blaugrüner Nadeln auskristallisiert. Schmp.  $\approx 350$  °C (Zersetzung).

3: Zu 0.10 g (0.170 mmol) 1 in 10 mL Xylol werden 0.5 mL einer 1proz. Lösung des Karstedt-Katalysators in Toluol gegeben. Man leitet kurz Luft durch die Lösung und tropft nach 30 min 1.00 g (4.09 mmol) Dimethylferrocenylsilan in etwas Xylol zu. Man läßt über Nacht bei 20 °C rühren und entfernt im Hochvakuum sowohl das Lösungsmittel als auch überschüssiges Ferrocenylsilan. Die anschließende flash-chromatographische Reinigung (Toluol, Kieselgel) liefert 0.43 g (82 %) 3 als dunkel-orangefarbenen, wachsartigen Feststoff.

4: Zu 0.20 g (0.340 mmol) 1 in 10 mL Toluol werden 0.8 mL einer 1proz. Lösung des Karstedt-Katalysators in Toluol gegeben. Man leitet kurz Luft durch die Lösung und tropft nach 30 min 2 mL Triethoxysilan im Überschuß zu. Man läßt 48 h bei 100 °C rühren, filtriert die Lösung durch Aktivkohle und entfernt im Hochvakuum sowohl das Lösungsmittel als auch überschüssiges Triethoxysilan. Man erhält 0.74 g (90 %) 4 als dunkelbraunes, zähflüssiges Öl.

5: Analog zu 1 wurde 5 aus 8.00 g (30.2 mmol) Kaliumtetraallylcyclopentadienid [14] hergestellt. Ausbeute: 9.20 g (60 %) 5 als dunkel-orangefarbenes Öl.

Eingegangen am 11. März 1996 [Z 8914]

**Stichworte:** Dendrimere • Eisenverbindungen • Hydrosilylierungen • Sandwichkomplexe

- [1] a) D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*, 1. Aufl., VCH, New York, 1995; b) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291–390; c) J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 97–146.
- [2] a) P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stämmler, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 27–38; b) K. E. Gonsalves, X. Chen in Lit. [7], S. 497–530.
- [3] H. Schumann, K. Sühling, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, C5–C8.
- [4] a) A. J. Bard, *Nature* **1995**, 374, 13; b) D. Astruc, *New J. Chem.* **1992**, 16, 305.
- [5] B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1440–1442.
- [6] P. D. Hale, T. Inagaki, H. I. Karan, Y. Okamoto, T. A. Skothein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3482.
- [7] *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, 1995.
- [8] Bisher bekannte  $\text{FeC}_{10}\text{R}_{10}$ : a) R = Me: R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287; b) R = Et: K. Schlögl, M. Peterlik, *Monatsh. Chem.* **1962**, 93, 1328; c) R = Ph: H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1827–1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1731–1733; d) R = Bz: H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 137–150; M. D. Rausch, W. M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, H. G. Alt, *Organometallics* **1989**, 8, 816–821.
- [9] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 870–875.
- [10] a) V. I. Boev, A. V. Dombrovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 727–728; b) Y.-H. Han, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1994**, 13, 3009–3019.
- [11] Mit funktionellen (organischen) Gruppen substituierte Ferrocene sind nicht bekannt; die entsprechenden Cyclopentadiene (z.B.  $(\text{CN})_5\text{C}_5\text{H}$ ) sind aus elektronischen Gründen sehr schlechte Komplexliganden [1b]. Zehnfach halogensubstituierte Ferrocene lassen sich über wiederholte Metallierung/Chlorierung [9] und Permerkurierung herstellen [10]. Allerdings ist die Substitutionschemie dieser Verbindungen bisher sehr wenig erforscht.
- [12] a) J.-L. Fillaut, J. Lanares, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2540–2542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2460–2462; b) F. Moulines, D. Astruc, *ibid.* **1988**, 100, 1394–1396 bzw. **1988**, 27, 1347–1349.
- [13] D. Buchholz, B. Gloaguen, J.-L. Fillaut, M. Cotrait, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 374–381.

- [14] Die Synthese von Pentaallylcyclopentadien folgt der Methode für  $i\text{Pr}_3\text{C}_5\text{H}$ : H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1293–1297; verbesserte Synthese: E. V. Dehmloew, C. Bollmann, *ibid.* **1993**, 48, 457–460. Es fällt nach Destillation (Sdp. 65 °C, 0.03 mbar) als Gemisch aus den drei möglichen Isomeren an. In einer anderen Fraktion läßt sich auch Tetraallylcyclopentadien als Isomerenmischung isolieren. Die jeweils C-H-aciden Isomere lassen sich durch Überführung in die Kaliumsalze von den anderen Isomeren abtrennen. 1,2,3,4,5-Pentaallylcyclopentadien:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.43 MHz):  $\delta = 51.6$ , 138.0, 140.6 ( $\text{C}_5\text{R}_5$ ), 30.3, 31.3, 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 134.0–137.7 (3 Signale,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 114.6–115.9 (3 Signale,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Details zur Synthese und weitere analytische Daten: C. Batz, P. Jutzi, *Synthesis*, im Druck.
- [15] Potential ( $E_{1/2}$ ) gegen gesättigte Kalomelektrode, Cyclovoltammetrie, 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Au-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 50  $\text{mVs}^{-1}$ .
- [16] a) P. Zanello, A. Cinquantini, S. Mangani, G. Opromolla, L. Pardi, C. Janiak, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 171–177; b) M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Troglor, *Organometallics* **1986**, 5, 1116–1120.
- [17]  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{BF}_4\text{Fe} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  2:  $M_r = 714.51$ , Kristallgröße  $0.25 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 21.340(7)$ ,  $b = 11.595(4)$ ,  $c = 16.558(5) \text{ Å}$ ,  $\beta = 72.69(2)^\circ$ ,  $V = 3912(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.213 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.433 \text{ mm}^{-1}$ , Siemens- $P2_1$ -Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator,  $T = 173 \text{ K}$ ,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 7035 gemessene Reflexe, davon 6850 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0243$ ), Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL plus), Strukturverfeinerung mit SHELXL-93, semiempirische Absorptionskorrektur mit  $\Psi$ -Scans (min./max. Transmission 0.494/0.527), max. Restelektronendichte  $0.7 \text{ e Å}^{-3}$ ,  $R(F) = 0.0726$  für 4206 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ,  $wR(F^2) = 0.2333$  für alle 6839 Reflexe ( $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0940 P)^2 + 9.2791 P]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ), Verfeinerung gegen  $F^2$  nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (441 Parameter) mit der Einschränkung, daß alle Doppelbindungen der Allyl-Gruppen annähernd gleich lang sind (169 restraints). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme von sechs fehlgeordneten Kohlenstoffatomen, die isotrop verfeinert wurden. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen mit dem 1.2-fachen  $U_{\text{eq}}$ -Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms berücksichtigt, lediglich die Wasserstoffatome des Acetonitrils wurden mit dem 1.5-fachen  $U_{\text{eq}}$ -Wert des C(42)-Atoms mit idealisierter Symmetrie und C-H-Bindungslängen bei freier Drehbarkeit um die C(41)-C(42)-Achse verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405264 angefordert werden.
- [18] K. M. Chi, J. C. Calabrese, W. M. Reiff, J. S. Miller, *Organometallics* **1991**, 10, 688–693.

## Synthese wasserlöslicher Einschlußverbindungen aus Polyamiden und Cyclodextrinen durch Festkörperpolykondensation\*\*

Marc Boris Steinbrunn und Gerhard Wenz\*

Polyamide sind wegen ihrer hohen Formbeständigkeit und ihres hohen Schmelzpunktes von großer praktischer Bedeutung. Aufgrund starker intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen sind diese Polymere in den meisten Lösungsmitteln, außer z. B. in konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich<sup>[1]</sup>. Polyamide werden technisch durch ringöffnende Polymerisation des entsprechenden Lactams oder durch Substanz-Polykondensation des Salzes aus Amin- und Säurekomponente (AH-Salz) bei hoher Temperatur hergestellt<sup>[2]</sup>. Im folgenden möchten wir eine Methode beschreiben, mit der durch Polykondensation von kristallinen AH-Salzen in Gegenwart von Cyclodextrinen wasserlösliche Polymer-Einschlußverbindungen erhalten werden.

\* Prof. Dr. G. Wenz, Dipl.-Chem. M. B. Steinbrunn  
Polymer-Institut der Universität (TH)  
Hertzstraße 16, D-76187 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 0721/6084421  
E-mail: cg07@uw70.rz.uni-karlsruhe.de

\*\* Diese Arbeit wurde vom BMBF (BEO 22/0310059A) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Ballauff für die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers und M. Hartenstein für seine Mithilfe.