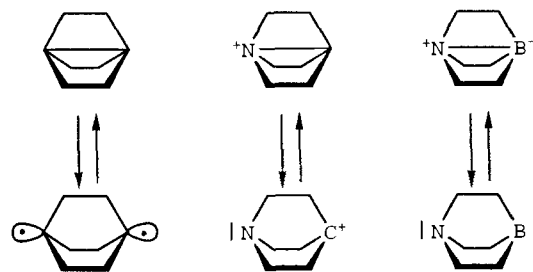


- [14] a) Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, R. Pomes, D. Hoebbel, W. Wiek, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 19–23; b) M. Wiebecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1507–1508; c) M. Wiebecke, D. Hoebbel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2451–2455; d) M. Wiebecke, M. Grube, H. Koller, G. Engelhardt, J. Felsche, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 55–63.
- [15] J. Patarin (ENSC de Mulhouse, Mulhouse, Frankreich), persönliche Mitteilung.
- [16] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1853–1860.
- [17] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1285–1293.
- [18] G. Bellussi, R. Millini, A. Carati, G. Maddinelli, A. Gervasini, *Zeolites* **1990**, *10*, 642–649.
- [19] S. T. Wilson in *Introduction to Zeolites Science and Practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58 (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 137–151.
- [20] P. R. Rudolf, C. Sadarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Chem. Phys.* **1986**, *90*, 6122–6125.
- [21] F. Liebau in *The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>* (Hrsg.: R. A. B. Devine), Plenum Press, New York, **1988**, S. 15–35.
- [22] J. Cornier, J.-M. Popa, M. Guelmann, *L'actualité chimique* **1992**, 405–414.
- [23] J. Himmrich, W. Gohla, *Seifen, Oele, Fette, Wachse* **1994**, *120*(13), 784, 787, 790, 792.
- [24] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 221–230.
- [25] L. Schreyeck, P. Cautlet, J. C. Mouguel, J.-L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2187–2188.



Schema 1. Theoretisch gut untersuchte Bindungslängenisomere bei organischen Verbindungen.

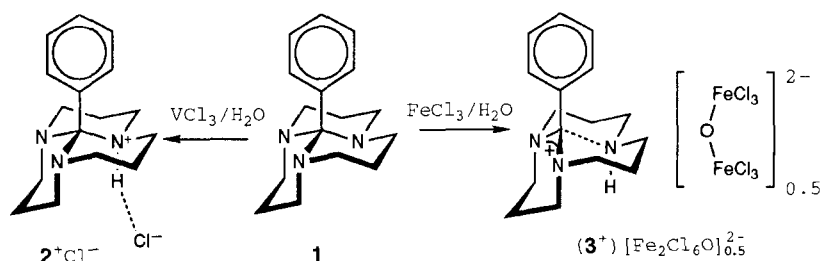
## Lösungsmittelabhängige C-N-Bindungslängen in einem protonierten Orthoamid\*\*

Randolf D. Köhn\*, Guido Seifert und Gabriele Kociok-Köhn

In den frühen 70er Jahren schlugen Chatt et al. anhand von Röntgenstrukturanalysen von Übergangsmetallkomplexen<sup>[1]</sup> und Hoffmann et al. anhand von theoretischen Studien<sup>[2]</sup> eine neue Art der Isomerie vor, bei der sich die Isomere nur in den Bindungslängen unterscheiden. Die seitdem kristallographisch nachgewiesenen Bindungslängenisomere sind von Parkin<sup>[3]</sup> in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt worden. Bei den meisten (wenn nicht allen) Verbindungen wurden Fehler in der Interpretation der Röntgenstrukturdaten festgestellt. Da die Bindungslängenisomerie bei diesen Komplexen nicht einwandfrei nachgewiesen werden konnte, wurde das Auftreten dieser Isomerie angezweifelt<sup>[1]</sup>.

In frühen theoretischen Arbeiten wurden allerdings Bindungslängenisomere bei organischen Verbindungen beschrieben (Schema 1)<sup>[4]</sup>. Die gegensätzliche Wirkung der Bindungsenergie und der Ringspannung führt zu zwei deutlich unterschiedlichen Energieminima; die zugehörigen Isomere unterscheiden sich in ihrer dominanten Elektronenkonfiguration ( $\sigma$  bzw.  $\sigma^*$ ).

Anhand der Polaritätsunterschiede wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit des Isomerengleichgewichts vorhergesagt. We-



Im Fall von  $\text{FeCl}_3$  wurde das große, relativ schwach koordinierende Anion  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$  gebildet, mit  $\text{VCl}_3$  dagegen das wasserstoffbrückenbildende  $\text{Cl}^-$ . In Abhängigkeit von der Wechselwirkung mit dem Anion wird entweder das Ammoniumkation  $2^+$  (Abb. 1) oder das Amidiniumkation  $3^+$  (Abb. 2) mit fast vollständig gebrochener N-C-Bindung erhalten. Bei einem ähnlichen Orthoamid (mit einem H-Atom statt eines Ph-

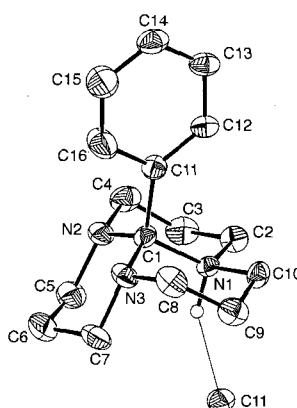


Abb. 1. Struktur von  $2^+\text{Cl}^-$  im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-N1 159.2(6), C1-N2 143.6(6); N2-C1-N3 113.0(4), N1-C1-C11 112.5(4).

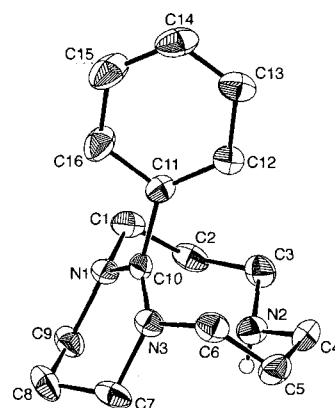


Abb. 2. Struktur des Kations  $3^+$  im Kristall von  $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ ; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N2-C10 269(1), C10-N1 133.3(8), N1-C10-N3 123.2(3), N1-C10-C11 115.7(4).

[\*] Dr. R. D. Köhn, G. Seifert  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168  
E-mail: kociok@wap0203.chem.tu-berlin.de

Dr. G. Kociok-Köhn  
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. D. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium und Prof. H. Schumann für die Unterstützung der Arbeit.

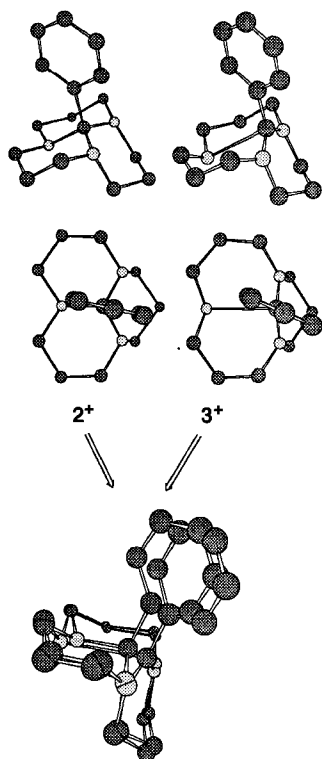


Abb. 3. Überlagerung von  $2^+$  (aus  $2^+Cl^-$ ) und  $3^+$  (aus  $(3^+)_2[Fe_2Cl_6O]^{2-}$ ).

$2^+$  und von 269(1) pm in  $3^+$ . Damit sind diese Abstände größer als normale C-N-Bindungslängen (147 pm) und kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (320 pm)<sup>[10]</sup>. Das Kation  $3^+$  scheint bevorzugt zu sein, wenn keine Wasserstoffbrückenbindung zum Anion gebildet wird; durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Chloridion und NH-Gruppe wird dagegen  $2^+$  bevorzugt. Diese Bindung sollte auch durch Lösungsmittel mit Wasserstoffbrückenacceptoreigenschaften gebildet werden können, so daß die C-N-Bindung in  $(3^+)_2[Fe_2Cl_6O]^{2-}$  in derartigen Lösungsmitteln unter Bildung des Kations  $2^+$  geschlossen werden sollte. Damit würde  $(3^+)_2[Fe_2Cl_6O]^{2-}$  in Abhängigkeit vom Lösungsmittel Isomere mit unterschiedlichen Bindungslängen bei gleichem Anion bilden können. Die zufällige Bildung von  $(3^+)_2[Fe_2Cl_6O]^{2-}$ , dessen vermutlich geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der Paramagnetismus des Anions bewogen uns, zu dem geeigneteren, schwach-kordinie-

Restes) wurde von Wuest et al.<sup>[8]</sup> IR- und NMR-spektroskopisch festgestellt, daß die zu  $2^+$  und  $3^+$  analogen protonierten Orthoamide in Abhängigkeit vom Anion gebildet und rasch ineinander umgewandelt werden. Eine ähnliche Verbindung mit lösungsmittelabhängiger C-N-Bindungslänge konnte 1967<sup>[9]</sup> durch UV/Vis-Spektroskopie, allerdings nur in Lösung, nachgewiesen werden.

Die beiden Kationen in Abbildung 3 können nahezu zur Deckung gebracht werden; sie unterscheiden sich allerdings in einer C-N-Bindung und damit in der Position der Phenylgruppe. Diese Situation ist der in den theoretischen Bindungslängenisomeren in Schema 1 sehr ähnlich. Die in **1** durch einen zweifachen anomeren Effekt und durch Ringspannung verlängerte C-N-Bindung (155.1(5) pm<sup>[5]</sup>) hat eine Länge von 159.2(6) pm in

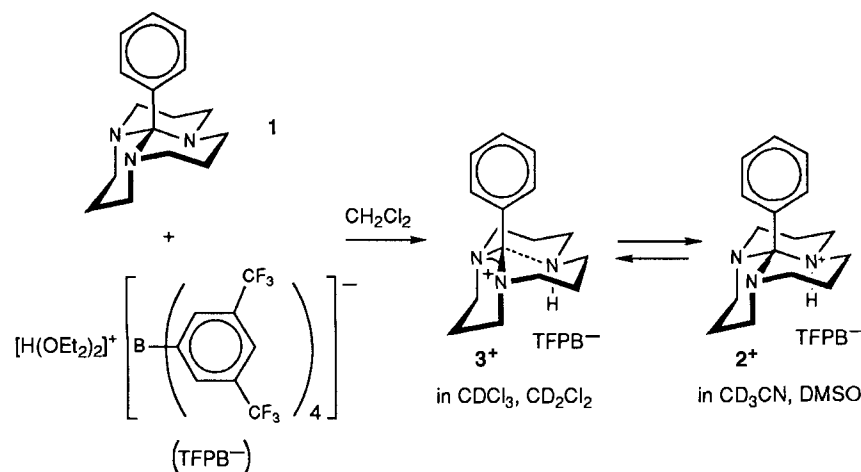
renden und gute Löslichkeit bewirkenden Anion  $B(3,5-C_6H_3(CF_3)_2)_4^-$  (TFPB<sup>-</sup>) überzugehen.

Verbindung **1** reagiert mit  $(H(OEt)_2)_2TFPB$  in  $CH_2Cl_2$  zu  $3^+TFPB^-$ , das in  $CDCl_3$  und  $CD_2Cl_2$  ohne Rückbildung der C-N-Bindung löslich ist. Die Bildung des Amidiniumions ist durch ein  $^{13}C$ -NMR-Signal bei  $\delta = 173.6$  nachweisbar. Im Unterschied zu dem von Wuest et al.<sup>[8]</sup> untersuchten Kation wurde für das Amidiniumion im  $^1H$ -NMR-Spektrum kein dynamischer Austausch festgestellt. Das gut aufgelöste Spektrum weist alle bei  $C_s$ -Symmetrie erwarteten Signale für die Protonen an den drei Sessel-Sechsringen auf, die durch  $^1H$ ,  $^1H$ -COSY-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden konnten. Die Kopplungsmuster zeichnen sich durch große  $J_{gem}$  und  $J_{ax-ax}$  ( $J$  ca. 13 Hz) einschließlich einer Kopplung zum Aminwasserstoffatom aus. Die Konformation des zehngliedrigen Ringes wird demnach durch die schwache  $C^+-N$ -Wechselwirkung starr gehalten. Die chemische Verschiebung des NH-Protonensignals von  $\delta = 0.82$  und die Tieffeldverschiebung von Signalen der Protonen, die zum Amidiniumkation benachbart sind, beweisen das Vorliegen des Kations  $3^+$ . Im IR-Spektrum des Feststoffs treten für  $3^+$  keine Ammoniumbanden ( $< 2800\text{ cm}^{-1}$ ), wohl aber eine Aminbande ( $3345\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die  $^1H$ -NMR-Spektren in den polaren Lösungsmitteln  $CD_3CN$  und  $[D_6]DMSO$  sind dagegen deutlich verschieden. Das Signal für das Aminproton ist von  $\delta = 0.8$  auf 8.8 für ein Ammoniumproton verschoben (in  $[D_6]DMSO$ ). Die Signale für die Protonen der Propylenbrücken sind nur noch verbreiterte Signalgruppen, wobei die den Stickstoffatomen benachbarten Protonen deutlich weniger nach tiefem Feld verschoben sind als in  $3^+$ . Das deutet auf die Abwesenheit einer Amidiniumgruppe hin. Auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ist das Signal für ein Amidinium-C-Atom verschwunden. Es liegt also das Kation  $2^+$  vor. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Auflösen in  $CDCl_3$  wird das Kation  $3^+$  zurückgebildet, so daß  $2^+$  und  $3^+$  in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ineinander überführt werden können. In DMSO liegen neben  $2^+$  zu ca. 30% die unprotonierte Verbindung **1** und wahrscheinlich  $H_3O^+$  vor (feuchtes DMSO). Die gleichen Signale für  $2^+$  werden erhalten, wenn zu einer Lösung von  $3^+TFPB^-$  in  $CDCl_3$  ca. 20%  $[D_6]DMSO$  gegeben wird.

Durch Röntgenstrukturanalyse konnten deutlich verschiedene C-N-Bindungslängen in den isomeren Kationen  $2^+$  und  $3^+$  mit unterschiedlichen Anionen ermittelt werden. Für  $3^+TFPB^-$  wurde NMR-spektroskopisch festgestellt, daß die beiden Kationen auch in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels ineinander überführt werden können und damit mögliche Kandidaten für Bindungslängenisomere sind<sup>[11]</sup>.

### Experimentelles

$3^+TFPB^-$ : Zu **1** [5] (41 mg, 0.16 mmol) und  $(H(OEt)_2)_2TFPB$  [12] (156 mg, 0.15 mmol) werden  $CH_2Cl_2$  (2 mL) kondensiert. Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird mit Hexan (4 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (124 mg, 74%, Schmp. 158–159 °C). Elementaranalyse (ber.): ( $M_r = 1121.61$ ): C 50.25 (51.40), H 3.46 (3.24), N 3.71 (3.75)%;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , TMS ext.):  $\delta = 7.70$  (m, 9H, Ph + *p*-TFPB), 7.54 (s, 8H, *m*-TFPB), 3.83 (t [13], 2H, H1/6<sub>ax</sub> [14]), 3.59 (t, 2H, H7/9<sub>ax</sub>), 3.30 (d, 2H, H3/4<sub>a</sub>), 3.23 (d, 2H, H7/9<sub>a</sub>), 3.11 (d, 2H, H1/6<sub>a</sub>), 3.78 (q, 2H, H3/4<sub>ax</sub>), 2.25 (t, 1H, H8<sub>ax</sub>), 2.20 (d, 1H, H8<sub>a</sub>), 2.00 (q, 2H, H2/5<sub>ax</sub>), 1.43 (d, 2H, H2/5<sub>a</sub>), 0.82 (br. s, 1H, NH) (in  $CD_2Cl_2$  ähnlich);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ , TMS ext.):  $\delta = 173.6$  (C10), 162.1 (q,  $J_{CB} = 148$  Hz, *ipso*-TFPB), 135.2 (*o*-TFPB), 132.1 (*m*-Ph), 130.9 (*ipso*-Ph), 130.2 (*o*-*p*-Ph), 129.6 (q,  $J(CF) = 37$  Hz, *m*-TFPB), 125.0 (q,  $J(CF) = 267$  Hz,  $CF_3$ ), 117.8 (sept.,  $J(CF) = 4$  Hz,



*p*-TFPB), 48.7 (C1/6 und C7/9), 46.1 (C3/4), 26.8 (C2/5), 20.4 (C8) (in CDCl<sub>3</sub> ähnlich); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3345 (N-H), 1599 cm<sup>-1</sup> (Ph, NCN<sup>+</sup>).

**2<sup>+</sup>TFPB<sup>-</sup>** entsteht beim Lösen von **3<sup>+</sup>TFPB<sup>-</sup>** in Acetonitril oder DMSO: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS ext.):  $\delta$  = 7.66 (s, 12H, TFPB), 7.70 (m, 2H, *m*-Ph), 7.55 (m, 3H, *o*-*p*-Ph), 3.62 (br., 2H), 2.9–3.2 (br. m, 10H), 2.2 (br., 4H), 1.45 (br., 2H) (in [D<sub>6</sub>]DMSO ähnlich sowie 8.8 (br., 1H, NH) und Signale für **1** [5]); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS ext.):  $\delta$  = 162.6 (q, J(CB) = 150 Hz, *ipso*-TFPB), 135.7 (*o*-TFPB), 131.6 (*ipso*-Ph), 131.1 (*o*-*p*-Ph), 129.9 (q, J(CF) = 32 Hz, *m*-TFPB), 129.8 (*m*-Ph), 125.5 (q, J(CF) = 272 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.7 (sept., J(CF) = 4 Hz, *p*-TFPB), 49 (CCN), 23.5 (CCN).

Eingegangen am 1. August 1996 [Z9408]

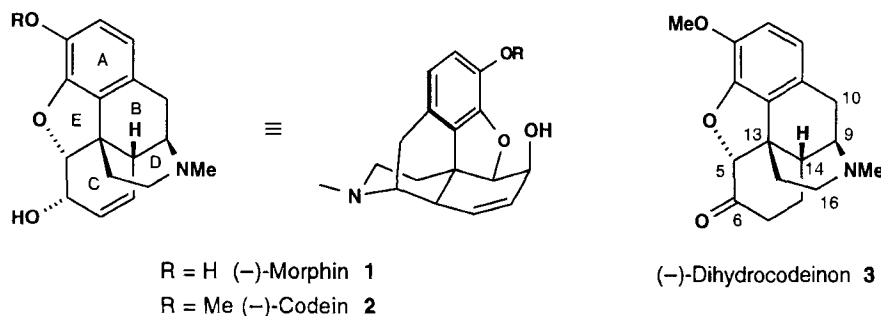
**Stichworte:** Bindungslängenisomerie · Isomerie · Lösungsmittelleffekte · Stickstoffverbindungen

## Formale Totalsynthese von (–)-Morphin über konjugierte Cuprataddition

Johann Mulzer\*, Gerd Dürner und Dirk Trauner

Professor Wilhelm Fleischhacker zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Opiumalkaloide (–)-Morphin **1** und (–)-Codein **2** gehören seit langem zu den großen Herausforderungen in der Naturstoffsynthese<sup>[1]</sup>. Wie bei anderen „klassischen“ Alkaloiden haben die Aktivitäten auf diesem Gebiet neuerdings wieder zugenommen. Der Reiz von **1** und **2** liegt in deren komplexer Molekülstruktur, einem dichten Netzwerk von drei Carbocyclen und zwei Heterocyclen, in das fünf vicinale stereogene C-Atome eingebettet sind. Das C-13-Zentrum ist benzylich-quarternär und dementsprechend schwer aufzubauen.



In der Tat konzentrieren sich die in letzter Zeit publizierten Totalsynthesen von Morphin auf den Aufbau des benzylich-quarternären Zentrums, wobei die intramolekulare Heck-Reaktion<sup>[2a]</sup>, die Tandem-Radikalcyclisierung<sup>[2b]</sup>, die Diels-Alder-Reaktion<sup>[2c]</sup>, die intramolekulare konjugierte Addition an ein Vinylsulfon<sup>[2d]</sup> und die Claisen-Eschenmoser-Umlagerung<sup>[2e]</sup> als Schlüsselreaktionen Verwendung gefunden haben. Eine der effizientesten Methoden zur Synthese von quarternären Zentren, die 1,4-Addition von Cupraten<sup>[3]</sup>, wurde bislang allerdings nicht berücksichtigt.

Ziel unserer Synthesestrategie war es, zuerst ein funktionalisiertes Phenanthrenderivat vom Typ **5** mit richtig substituiertem aromatischem A-Ring und dann durch konjugierte Addition eines C<sub>2</sub>-Synthons das benzylich-quarternäre Zentrum aufzubauen<sup>[4]</sup>. Formales Einfügen eines N-CH<sub>3</sub>-Restes zwischen C-16 und C-9 sollte dann das Morphinan-Gerüst liefern.

Zur Verwirklichung dieses Konzepts wurde das leicht zugängliche Tetralon **4**<sup>[5]</sup> durch Robinson-Anellierung in das Phenanthrenon **5** umgewandelt, das 14 der 17 Kohlenstoffatome und die drei carbocyclischen Ringe des Morphinans enthält (Schema 1). Verbindung **5** wurde durch Chromatographie an Cellulosetriacetat<sup>[6]</sup> im präparativen Maßstab in die Enantiomere gespalten. Das unerwünschte Enantiomer ließ sich unter Basenkatalyse racemisieren.

Wir wandten uns dann dem entscheidenden Schritt, der konjugierten Addition eines Vinylcuprates an **5** zu. Angesichts der großen sterischen Hinderung am Reaktionsort schien uns eine Aktivierung durch Trimethylchlorsilan (TMSCl) ange-

[\*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. D. Trauner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)  
Telefax: Int. + 1313672280  
E-mail: mulzer@felix.orc.univie.ac.at

Dr. G. Dürner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main  
Telefax: Int. + 69/798-29464

- [1] a) J. Chatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 655–656; b) J. M. Mayer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 293–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 286–288, zit. Lit.
- [2] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661–1668.
- [3] G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 887–911.
- [4] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 779–786; M. D. Newton, J. M. Schulmann, *ibid.* **1972**, *94*, 4391–4392; J. J. Dannenberg, T. M. Prociw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 291.
- [5] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 21–24.
- [6] Röntgenstrukturanalysen: CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ) im  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan-Mode; Strukturlösung mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93, Verfeinerung gegen  $F^2$ ; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und H-Atome (auf geometrisch idealisierte Positionen gesetzt) im Riding-Modell verfeinert. – Röntgenstrukturanalyse von **2<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl, trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $a = 15.549(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.66(2)^\circ$ ,  $V = 2340.4(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.251 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.240 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 948$ ,  $T = 163 \text{ K}$ , Kristallabmessungen:  $0.8 \times 0.8 \times 0.5 \text{ mm}$ ,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $-18 \leq h \leq 12$ ,  $-8 \leq k \leq 11$ ,  $-11 \leq l \leq 15$ ); 1848 gemessene Reflexe, davon 1287 unabhängige und 1256 mit  $I > 2\sigma(I)$ , die für die Verfeinerung verwendet wurden; Restelektronendichte min/max  $-0.71/0.74 \text{ e \AA}^{-3}$ ; bei der Verfeinerung der 185 Parameter mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren konvergierte die Struktur bei  $R = 0.0637$ ;  $wR(F^2) = 0.1765$ , GOF = 1.057; das H-Atom H1 an N1 wurde lokalisiert und isotrop verfeinert.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **(3<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O]<sup>2-</sup>**: C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>O, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 14.910(6)$ ,  $b = 16.747(9)$ ,  $c = 15.512(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.12(4)^\circ$ ,  $V = 3813(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.493 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.194 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1776$ ,  $T = 166 \text{ K}$ , Kristallabmessungen:  $0.18 \times 0.35 \times 0.55 \text{ mm}$ ,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  ( $-16 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 18$ ,  $0 \leq l \leq 16$ ); 5989 gemessene Reflexe, davon 4406 unabhängige und 4392 mit  $I > 4\sigma(I)$ , die für die Verfeinerung verwendet wurden; Absorptionskorrektur DIFABS (min. 0.688, max. 1.116). Restelektronendichte min/max  $-0.39/0.65 \text{ e \AA}^{-3}$ ; bei der Verfeinerung der 431 Parameter mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren konvergierte die Struktur bei  $R = 0.0409$ ;  $wR(F^2) = 0.1057$ , GOF = 1.017; die H-Atome H2 und H5 an N2 und N5 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405863 für **2<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** und CSD-405864 für **(3<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O]<sup>2-</sup>** angefordert werden.
- [8] J. M. Erhardt, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6363–6364.
- [9] L. J. Dolby, G. W. Gribble, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1391–1398.
- [10] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper & Row, New York, **1983**.
- [11] Die Elektronenkonfiguration entlang der C-N-Bindung wird derzeit von W.-D. Stohrer et al. theoretisch untersucht.
- [12] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [13] Jeweils scheinbares Kopplungsmuster mit  $J < 13 \text{ Hz}$ , teilweise sind weitere Kopplungen mit  $J < 4 \text{ Hz}$  zu erkennen.
- [14] Zuordnung nach <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektroskopie; die Positionsnummer bezieht sich jeweils auf das zugehörige C-Atom aus Abbildung 2.