

sein. Diese Annahme wird durch den für das Polymer **3** beobachteten interkolumnaren Abstand gestützt, der größer als bei dem Azakronenderivat **1** ist. Wäre die Polymerkette vollständig gestreckt, sollten kleinere Abstände resultieren.

Auch wenn nicht notwendigerweise eine perfekt helicale Struktur in **3** vorliegen muß, ähnelt das beschriebene Polymer strukturell den mit langen Alkylketten substituierten Poly-L-glutamaten, die tatsächlich eine hexagonal kolumnare Mesophase aufweisen<sup>[20]</sup>. Während jedoch die Polymerkette im synthetischen Polypeptid bereits beim unsubstituierten Polymer helical angeordnet ist, wird die helicale Struktur des Poly(ethylenimin)derivats **3** erst durch die sterischen Anforderungen der 3,4-Bisdecyloxybenzoyl-Substituenten erzwungen<sup>[21]</sup>. Die hexagonal kolumnare Struktur von **3** steht in auffallendem Gegensatz zu lamellaren Strukturen, die bei anderen, ebenfalls Benzoyl-substituierten, linearen Poly(ethyleniminen) vorliegen<sup>[22, 23]</sup>; die Seitenketten haben somit einen wichtigen Einfluß auf die Struktur der Polymerhauptkette.

Sowohl dem cyclischen Azakronenderivat **1** als auch dem linearen Polymer **3** liegt dieselbe monomere Struktureinheit zugrunde. Innerhalb der Klasse hexagonaler Strukturen bilden die beschriebenen Verbindungen einen fließenden Übergang von klassischen diskotischen Mesophasen, d. h. hexagonal kolumnaren Mesophasen scheibenförmiger Moleküle, zu kolumnaren, flüssigkristallinen Phasen linearer Polymere.

### Experimentelles

**1** und **2** wurden durch Acylierung von kommerziell erhältlichem 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan bzw. Triethylentetramin-tetrahydrochlorid mit 3,4-Bisdecyloxybenzoylchlorid nach Lit. [8, 9] synthetisiert.

**3:** 4.52 g (10 mmol) 3,4-Bisdecyloxybenzoylchlorid, 0.4 g (9.3 mmol) lineares Poly(ethylenimin) (nach Lit. [24–25] hergestellt; Polymerisationsgrad  $P_n$  zu etwa 22 abgeschätzt) und 1.3 g (11 mmol) *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden für drei Tage bei 70 °C in 150 mL absolutem *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter Argonatmosphäre gerührt. Der sich bildende, weiße Feststoff wird abgetrennt und zwei Tage zum Entfernen von Lösungsmittelresten im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan suspendiert, dreimal mit Wasser gewaschen und die so erhaltene Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, durch Abdestillieren des Lösungsmittels konzentriert und das Polymer anschließend in kaltem Aceton ausgefällt. Nach nochmaligem Umfällen (Probe auf Reinheit des Polymers mit DC) und Umkristallisieren aus Aceton werden 1.4 g **3** als weißes Pulver erhalten. (Durch Einengen der filtrierten Reaktionslösung kann weiteres Produkt erhalten werden, das jedoch stark verunreinigt ist und einer aufwendigen Reinigung unterzogen werden muß.) Nach den Elementaranalysen und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kann von einer nahezu quantitativen Acylierung (größer 95%) der funktionellen Einheiten des Polymers ausgegangen werden.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (t, 6 H; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O), 1.1–1.4, 1.5–1.9 (br., 32 H; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.3–3.6 (br., 4 H; CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.8–4.0 (br., 4 H; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.6–6.8 (br., 4 H; aromatische Ringprotonen). Elementaranalyse: berechnet für (C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (entsprechend 100% Substitution; *M* (Wiederholungseinheit) = 459.72): C 75.77, H 10.74, N 3.05; gefunden: C 75.40, H 10.63, N 2.94. GPC (CHCl<sub>3</sub>; gegen Polystyrolstandard):  $M_n$  = 10500 (berechnet für  $P_n$  = 22;  $M_n$  = 10114).

Eingegangen am 30. September 1994 [Z7368]

**Stichworte:** Flüssigkristalle · Poly(ethylenimine) · Polymere

- [1] G. Ungar, *Polymer* **1993**, *34*, 2050.
- [2] A. J. Lovering, F. C. Schilling, F. A. Bovey, J. M. Zeigler, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2660.
- [3] P. Weber, D. Guillou, A. Skoulios, R. D. Miller, *J. Phys.* **1989**, *50*, 793.
- [4] P. Weber, D. Guillou, A. Skoulios, R. D. Miller, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 825.
- [5] Hexagonal kolumnare Strukturen konnten sogar in Polymeren ohne Seitenketten beobachtet werden. Ungar [1] diskutiert ausführlich die Bildung hexagonaler Phasen durch Polymere.
- [6] S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3.
- [7] J.-M. Lehn, J. Malthéte, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794.
- [8] C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1757.
- [9] G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 619.
- [10] D. Tatarsky, K. Banerjee, W. T. Ford, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 138.
- [11] C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Mol. Eng.* **1992**, *2*, 189.

- [12] A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesniy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375.
- [13] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 30.
- [14] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, R. Festag, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 572.
- [15] S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyj, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr., P. A. Sprengeler, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7666.
- [16] S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyj, G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 98.
- [17] J. Malthéte, A.-M. Levelut, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1434.
- [18] 1 hat von sich aus eine hohe Tendenz zur Ausrichtung an Glasoberflächen. Unterstützt dazu wurde ein magnetisches Feld von ca. 0.8 T senkrecht zur Glaskapillare angelegt. Die hexagonale Struktur der Mesophase wird durch das Auftreten der (100)- und (110)-Reflexe in der Röntgengoniometeraufnahme belegt, deren zugehörige Schichtabstände im Verhältnis  $1:\sqrt{3}$  zueinander stehen. Dabei ist der (110)-Reflex jedoch nur von geringer Intensität und kann erst nach längerer Meßdauer beobachtet werden.
- [19] Nach vorläufigen Untersuchungen mit Dielektrischer Spektroskopie resultiert die Glassstufe aus der Seitengruppenbeweglichkeit. Der zweite Übergang kann nach weiterführenden Untersuchungen an getemperten Proben auf ein Aufschmelzen kristalliner Bereiche zurückgeführt werden.
- [20] J. Watanabe, Y. Takashina, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3423.
- [21] Diese Art einer durch den sterischen Anspruch der Seitenketten induzierten Bildung supramolekularer Strukturen kann in gewisser Weise mit den Arbeiten von Percec et al. an Polymeren mit kovalent gebundenen, keilförmigen Struktureinheiten verglichen werden, die bezüglich der Bildung kolumnarer Strukturen dem Tabakmosaikvirus ähneln: V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1994**, *A3*(8), 1031.
- [22] M. Litt, F. Rahl, L. G. Roldan, *J. Polym. Sci. A-2* **1969**, *7*, 463.
- [23] Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß helicale Strukturen bereits in wasserfreiem, linearem Poly(ethylenimin) gefunden wurden, das gemäß Röntgenstrukturuntersuchungen im Kristall als Doppelhelix vorliegt. Das unsubstituierte, lineare Polymer ist hygroskopisch und wandelt sich durch Absorption von Wasser in lineare Strukturen um: Y. Chatani, T. Kobatake, H. Tadokoro, R. Tanaka, *Macromolecules* **1982**, *15*, 170. Als Vergleichssystem für das hier beschriebene Polyamid muß jedoch *N*-benzyliertes Poly(ethylenimin) herangezogen werden, das eine lamellare Struktur im Kristall aufweist [22].
- [24] M. J. Han, J. Y. Chang, Y. Y. Lee, *Macromolecules* **1982**, *15*, 255.
- [25] K. M. Kem, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1979**, *17*, 1977.

### Aminocyclopentadiene, Aminoferrocene und Aminocobaltocene\*\*

Herbert Plenio\* und Dirk Burth

Mehr als vierzig Jahre nach der Entdeckung von Ferrocen haben Aminocyclopentadiene und Aminoferrocene fast noch Seltenheitswert<sup>[1]</sup>. Die vielleicht beste – vierstufige – Synthese der Stammverbindung Aminoferrocen FcNH<sub>2</sub> liefert ausgehend von Ferrocen nur kleine Anteile des Produkts<sup>[2]</sup>; andere Routen sind nicht weniger aufwendig<sup>[3]</sup>. Einige *N,N*-Dialkylaminoferrocene lassen sich nach einer Vorschrift von Boche et al. zwar in guten Ausbeuten unter Verwendung O-tosylierter *N,N*-Dialkylhydroxylamine herstellen<sup>[4]</sup>, doch handelt es sich bei den Hydroxylamin-Derivaten<sup>[5]</sup> leider um eine wenig umfangreiche und nicht ganz ungefährliche Substanzklasse<sup>[6]</sup>, was die Anwendungsbreite dieser Reaktion doch erheblich einschränkt.

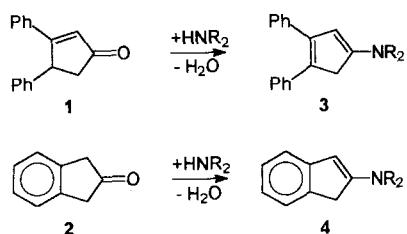
[\*] Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. D. Burth  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7910 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/2035987  
E-mail: plenio@sun8.ruf.uni-freiburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Ungepaarte Elektronen in Chemie und Biologie“ und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Prof. Dr. H. Vahrenkamp für seine Unterstützung sowie A. Warneke und T. Ludwig für ihre experimentelle Mitarbeit.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten auf dem Gebiet der redoxschaltbaren Ferrocen-Kronenether<sup>[7]</sup> waren wir daran interessiert, eine leistungsfähige Synthese für Aminocyclopentadiene, Aminoferrocene und Aminocobaltocene zu entwickeln.

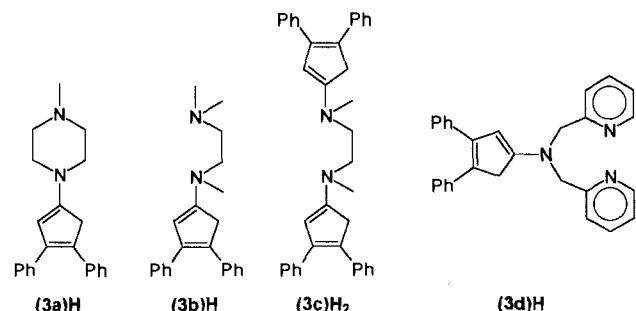
Die Reaktion von Ketonen mit sekundären Aminen, die unter Wasserabspaltung zu Enaminen führt<sup>[8]</sup>, erschien uns bei Verwendung von Cyclopentenonen<sup>[9]</sup> ideal zur Synthese von *N,N*-Dialkylaminocyclopentadienen geeignet, die dann zu entsprechend substituierten Ferrocenen und Cobaltocenen umgesetzt werden sollten.

3,4-Diphenylcyclopent-2-enon **1**<sup>[10]</sup> oder 2-Indanon **2** wurden dazu mit sekundären Aminen wie *N*-Methylpiperazin **a**, Trimethylethylendiamin **b**, *N,N'*-Dimethylethylendiamin **c** und Bis(2-picolyl)amin **d** umgesetzt (Schema 1). In Ausbeuten von



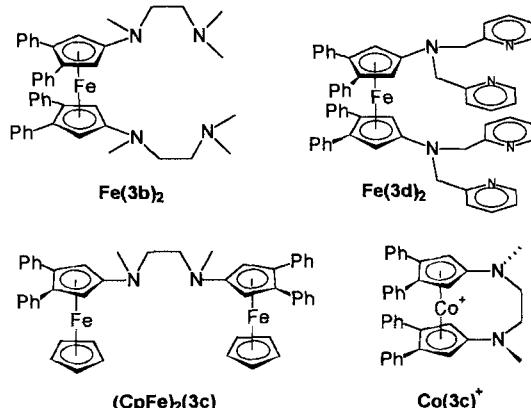
Schema 1. Synthese der *N,N*-Dialkylaminocyclopentadiene **3** und -indene **4**.

45–70 % entstehen dabei aus **1** die *N,N*-Dialkylaminocyclopentadiene (**3a**)H, (**3b**)H, (**3c**)H<sub>2</sub> bzw. (**3d**)H als blaßgelbe Feststoffe (Schema 2). Die analogen Indene (**4a**)H, (**4b**)H, (**4c**)H<sub>2</sub> und (**4d**)H werden in Ausbeuten >80 % gebildet<sup>[1,1]</sup>. Allgemein gilt, daß die Umsetzungen mit 2-Indanon **2** wesentlich schneller und unter mildereren Bedingungen ablaufen als die analogen Reaktionen mit 3,4-Diphenylcyclopent-2-enon **1**. Die gewählten sekundären Amine HNR<sub>2</sub> enthalten in der Gruppe R weitere Donoreinheiten, so daß sich unter Beteiligung des Aminstickstoffs σ-Donor-Metallkomplexe bilden könnten<sup>[1,2]</sup>.



Schema 2. Auswahl der neuen *N,N*-Dialkylaminocyclopentadiene **3** (die entsprechenden 2-(*N,N*-Dialkylamino)indene **4** sind nicht abgebildet).

Die Derivate **(3a)H**, **(3b)H** und **(3c)H<sub>2</sub>** sowie **(4a)H**, **(4b)H** und **(4c)H<sub>2</sub>** lassen sich problemlos mit *n*BuLi deprotonieren und ergeben Lithiumverbindungen, die unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff stabil sind. Die aus **3** erhaltenen Lithiumsalze können mit FeCl<sub>2</sub> in Ausbeuten von 30–50 % zu den *N,N*-Dialkylaminoferrocenen **Fe(3a)<sub>2</sub>**, **Fe(3b)<sub>2</sub>** und **Fe(3c)** und mit CoBr<sub>2</sub> · 3 THF in Ausbeuten von 40–60 % zu den entsprechenden Cobaltocenen **Co(3a)<sub>2</sub>**, **Co(3b)<sub>2</sub>** und **Co(3c)** umgesetzt werden (isoliert nach Oxidation als Cobaltociniumsalze (Schema 3)). Analoges gilt für die Lithiumsalze aus **4**. Das Derivat **(3d)H** zersetzt sich zwar beim Versuch der Deprotonierung



Schema 3 Auswahl der neuen Aminosferrocene und Aminocobaltocene

recht schnell, wurde aber mit *in situ* hergestelltem  $\text{Fe}(\text{NiPr}_2)_2$  ebenfalls erfolgreich zum *N,N*-Dialkylaminoferrocen **Fe(3d)<sub>2</sub>** umgesetzt.  $(\text{CpFe})_2(3\text{c})$  ist aus  $\text{Li}_2(3\text{c})$  und  $[\text{CpFeL}]^+[\text{PF}_6]^-$  durch Bestrahlung mit UV-Licht problemlos zugänglich ( $L = p\text{-Xylo}\text{l}$ ).

Die neuen Aminoferrocene und Aminocobaltocene zeichnen sich gegenüber Ferrocen ( $E_{1/2} = +0.40$  V in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs. Ag/AgCl) und Cobaltocen ( $E_{1/2} = -0.94$  V in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs. Ag/AgCl) durch deutlich negativere Redoxpotentiale aus ( $E_{1/2}$  Fe(3c)  $-0.01$  V, Fe(3d)<sub>2</sub>  $0.00$  V, Co(4b)<sub>2</sub>  $-1.15$  V, Co(4c)  $-1.08$  V in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs. Ag/AgCl, sind aber aufgrund der schwach elektronenziehenden Arylgruppen weniger oxidationsempfindlich als 1,1'-Bis(dimethylamino)ferrocen ( $E_{1/2} = -0.23$  V in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs. SCE) und 1,1'-Bis(dimethylamino)cobaltocen ( $E_{1/2} = -1.35$  V in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs. SCE)<sup>[4, 13]</sup>.

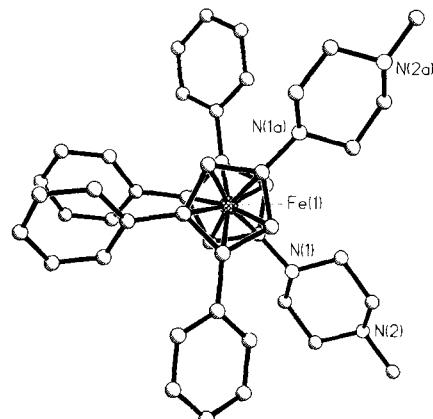


Abb. 1. Struktur von  $\text{Fe}(3\text{a})_2$  im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Blickrichtung entlang der Achse Centroid-Fe1-Centroid'

Die röntgenographisch ermittelten Strukturen<sup>[14]</sup> der Amino-ferrocene  $\text{Fe(3a)}_2$ <sup>[15]</sup> und  $\text{Fe(3d)}_2$ <sup>[16]</sup> weisen trotz sehr unterschiedlicher Substituenten der Aminogruppe große Ähnlichkeiten auf. In Abbildung 1 ist die Struktur von  $\text{Fe(3a)}_2$  im Kristall dargestellt. Die gewählte Projektion mit Blickrichtung entlang der Achse Centroid-Fe1-Centroid' zeigt, daß die sechs Substituenten des Ferrocens leicht so angeordnet werden können, daß keine ungünstigen sterischen Wechselwirkungen auftreten. Die beiden übereinander liegenden Phenylringe sind beinahe coplanar ( $12.4^\circ$ ); der Abstand der Stickstoffatome N1 und N1a beträgt lediglich 508.9 pm, womit sie für die chelatisierende Kom-

plexierung eines Metall-Ions bereits recht gut präorganisiert sind. In der Festkörperstruktur von **Fe(3d)<sub>2</sub>** (Abb. 2) sind die Substituenten des Ferrocens ähnlich angeordnet: Der Abstand N1-N2 ist ebenfalls klein (503.8 pm), und die Ebenen zweier übereinander liegender Phenylringe sind nur geringfügig gegenüber gekippt (24.1°). Bindungslängen und -winkel in **Fe(3a)<sub>2</sub>** und **Fe(3d)<sub>2</sub>** weisen keine Besonderheiten auf.

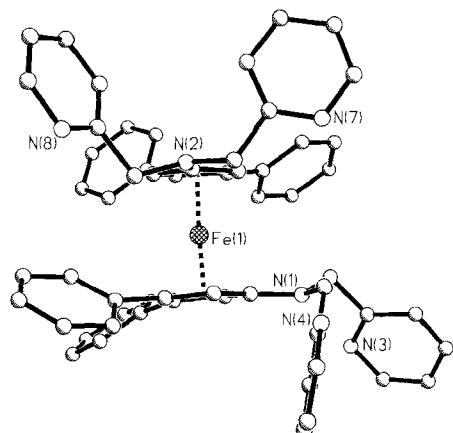


Abb. 2. Struktur von **Fe(3d)<sub>2</sub>** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Blickrichtung entlang der Ebenen der Cyclopentadienylringe.

Die in den Seitenketten der Aminosferrocene enthaltenen Stickstoffatome können zur Bildung von σ-Donor-Komplexen genutzt werden. So ergibt **Fe(3b)<sub>2</sub>** einen stabilen Komplex mit zwei  $\text{LiClO}_4$  und dokumentiert dadurch seine Verwandtschaft mit TMEDA (Tetramethylethylenediamin).

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Reaktion von 3,4-Dimethylcyclopent-2-enon **1** sowie 2-Indanon **2** mit sekundären Aminen einen einfachen Zugang zu einer fast beliebigen Zahl von *N,N*-Dialkylaminocyclopentadienen **3** bzw. -indenen **4** eröffnet, aus denen sich problemlos die entsprechenden Aminosferrocene und Aminocobaltocene herstellen lassen. Wir prüfen derzeit die Umsetzungen von **3** und **4** mit anderen Metallsalzen und die Komplexierungseigenschaften der Donoratome in den Seitenketten.

### Experimentelles

Die *N,N*-Dialkylaminocyclopentadiene (**3a**)**H**, (**3b**)**H**, (**3c**)**H**, (**3d**)**H** und die 2-(*N,N*-Dialkylamino)indene (**4a**)**H**, (**4b**)**H**, (**4c**)**H**, (**4d**)**H** sowie die Ferrocene **Fe(3a)<sub>2</sub>**, **Fe(3b)<sub>2</sub>**, **Fe(3c)**, **(CpFe)<sub>2</sub>(3c)**, **Fe(3d)<sub>2</sub>** und die Cobaltocene **Co(3a)<sub>2</sub>**, **Co(3b)<sub>2</sub>**, **Co(3c)** und **Co(4a)<sub>2</sub>**, **Co(4b)<sub>2</sub>**, **Co(4c)**, **Co(4d)<sub>2</sub>** wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert. Hier ist nur eine Auswahl repräsentativer Vorschriften und NMR-Daten aufgeführt.

**(3d)H:** 5.85 g (25 mmol) **1**, 5.0 g (25 mmol) Bis(2-picolyl)amin **d** und 0.05 g *p*-Toluolsulfinsäure in 100 mL Benzol wurden unter  $\text{N}_2$  in einem Wasserabscheider 48 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert und **(3d)H** als gelbes Pulver erhalten; Ausbeute: 6.0 g (58%). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.64$  (s, 2 H, CpH), 4.66 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-Py}$ ), 5.26 (s, 1 H, CpH), 6.97–7.34 (m, 14 H, ArH + PyH), 7.63 (dt,  $J = 1.8, 7.7$  Hz, 2 H, PyH), 8.55 (d,  $J = 4.34$  Hz, 2 H, PyH).

**(3c)H<sub>2</sub>:** <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.92$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (s, 4 H), 3.54 (s, 4 H), 5.19 (s, 2 H, CpH), 7.0–7.40 (m, 20 H, ArH). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.70, 42.66, 50.34, 102.20, 123.30, 124.52, 126.78, 126.84, 128.02, 128.31, 128.37, 137.64, 138.51, 143.58, 155.93$ .

**(4b)H:** 155 mg (1.52 mmol) Trimethylethylenediamin **b** wurden zu einer Lösung von 200 mg (1.52 mmol) **2** in 5 mL Methanol gegeben und die Reaktionslösung 2 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum blieb **(4b)H** als braunes Öl zurück. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.25$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.86 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.36 (s, 2 H,  $\text{NC-CH}_2$ ), 5.29 (s, 1 H,  $\text{NC=CH}$ ), 6.77–7.18 (m, 4 H, ArH). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 36.75, 37.58, 45.21, 50.56, 55.77, 95.80, 116.02, 119.04, 122.02, 126.06, 136.00, 147.46, 156.29$ .

**Fe(3d)<sub>2</sub>:** Zu 63.5 mg (0.5 mmol)  $\text{FeCl}_2$  und 107 mg (1 mmol)  $\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$  in 15 mL THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  414 mg (1 mmol) **(3d)H** gegeben und der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigester/ $\text{Et}_2\text{NH} = 5:5:1$ ) gereinigt und dann das Produkt aus Toluol/Hexan umkristallisiert. **Fe(3d)<sub>2</sub>** fiel als rotes Pulver an; Ausbeute: 154 mg (35%). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.19$  (s, 4 H, CpH), 4.23 (s, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-Py}$ ), 7.11 (ddd,  $J = 1.3, 4.8, 7.4$  Hz, 4 H, PyH), 6.59–6.79 (m, 20 H, PyH + ArH), 7.17–7.23 (m, 8 H, PyH + ArH), 8.10 (ddd,  $J = 0.9, 1.8, 4.8$  Hz, 4 H, PyH). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 59.06, 60.81, 82.03, 116.61, 121.73, 122.40, 125.88, 127.90, 130.20, 135.92, 139.17, 149.51, 159.95$ .  $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{FeN}_6$  (884.9), ber. (gef.): C 78.72 (78.25), H 5.47 (5.50), N 9.50 (9.78).

**Fe(3c):** <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.60$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.95 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.60 (s, 4 H, FeH), 6.92–7.03 (m, 12 H, ArH), 7.34–7.39 (m, 8 H, ArH). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.49, 48.86, 57.68, 82.99, 111.42, 125.96, 127.78, 129.71, 138.78$ .

**(CpFe)<sub>2</sub>(3c):** <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.47$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.01 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10 (s, 10 H,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ), 7.06–7.10 (m, 12 H, ArH), 7.50–7.55 (m, 8 H, ArH). <sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_6\text{Aceton}]$ ):  $\delta = 39.84, 52.96, 57.50, 71.28, 81.85, 115.7, 126.57, 128.35, 130.40, 140.11$ .  $\text{C}_{48}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{N}_2$  (760.58), ber. (gef.): C 75.80 (76.12), H 5.83 (5.58), N 3.68 (3.92).

**Co(4b)<sub>2</sub>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>:** <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (t,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.97 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.31 (br, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.72 (s, 4 H, CpH), 7.08–7.12 (m, 4 H, ArH), 7.28–7.33 (m, 4 H, ArH).  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{CoF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (670.68), ber. (gef.): C 53.73 (53.53), H 6.31 (6.21), N 8.35 (8.10).

Ein eingegangen am 8. November 1994 [Z 7458]

**Stichworte:** Aminocyclopentadiene · Cyclopentadienylamine · Liganden · Sandwichkomplexe

- [1] a) D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 1; b) R. Haltermann, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965; c) J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 97; d) N. J. Coville, K. E. duPlooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1; e) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291; f) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983.
- [2] M. Herberhold, M. Ellinger, L. Haumeier in *Organometal. Synth.* Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 81.
- [3] a) G. R. Knox, P. L. Pauson, D. Willison, E. Solcanova, S. Toma, *Organometallics* **1990**, *9*, 301; b) G. R. Knox, P. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4615; c) M. Herberhold, M. Ellinger, W. Kremlitz, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 227; d) F. S. Arimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295; e) A. M. Nesmyanov, W. A. Sasonowa, V. N. Drosd, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2717; f) M. Herberhold in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hagashi), VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] a) M. Bernheim, G. Boche, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1010; b) K. P. Stahl, G. Boche, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 113.
- [5] R. Stroh, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Bd. X/I, **1971**, S. 1091.
- [6] Kürzlich wurde berichtet, daß  $\text{Me}_2\text{NO}(\text{SO}_2\text{CH}_3)$ , welches zur Synthese von  $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5\text{NMe}_2)\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}]$  benötigt wird, zu explosionsartiger Zersetzung neigt: M. S. Blais, M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, *13*, 3557.
- [7] a) H. Plenio, J. Yang, R. Diiodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4098; b) H. Plenio, H. El-Desoky, J. Heinze, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2403; c) H. Plenio, R. Diiodone, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] *Enamines* (Hrsg.: A. G. Cook), Marcel Dekker, New York, **1988**.
- [9] H. W. Thompson, B. S. Huegi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 1603.
- [10] a) T. A. Geissmann, C. F. Koelsch, *J. Org. Chem.* **1939**, *3*, 498; b) F. R. Japp, J. Knox, *J. Chem. Soc.* **1905**, *87*, 679.
- [11] Die Aminocyclopentadiene **3** und -indene **4** sind durch einen zusätzlichen Kleinbuchstaben für den Aminrest und als freie Liganden durch ein H gekennzeichnet. Auf dieser Basis werden auch die Verbindungsnummern der Metalloocene abgeleitet.
- [12] a) H. Plenio, R. Diiodone, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6650; b) P. Jutzi, M. O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann, H. G. Stamm, *Organometallics* **1993**, *12*, 2980.
- [13] W. E. Geiger in *Organometallic Radical Processes* (Hrsg.: W. C. Trogler), Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHEXL-93*, Universität Göttingen, **1986**, **1993**.
- [15] a) Röntgenstrukturanalyse von **Fe(3a)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O** ( $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{FeN}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ): Kristalldimensionen:  $0.5 \times 0.4 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>, kubisch, Raumgruppe *Fd-3*,  $Z = 48$ ,  $a = 36.905(4)$  Å,  $V = 50264(9)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{er}} = 1.246$  g cm<sup>-3</sup>,  $\theta = 2.4^\circ$ – $23^\circ$ ,  $T = 293(2)$  K, Reflexe (gemessen, unabhängig) = 9144, 2953, empir. Absorp-

tionskorrektur,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.47 \text{ mm}^{-1}$ , Daten/Parameter = 2003/231, Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ , H-Atome-Riding-Modell,  $R$ -Werte [ $I > 4\sigma(I)$ ]:  $R_I = 0.0635$ ,  $wR_2 = 0.171$ , GOOF = 1.03, Restelektronendichte = +0.41, -0.42 e/ $\text{\AA}^{-3}$ . Die relativ geringe Qualität der Einkristalle von  $\text{Fe(3a)}_2$  ließ die Datensammlung nur bis  $\theta = 23^\circ$  zu, womit die hohe Zahl nicht beobachteter Reflexe und die mäßigen  $R$ -Werte zusammenhängen.

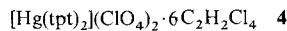
b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401290 ( $\text{Fe(3a)}_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 401324 ( $\text{Fe(3d)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [16] angefordert werden.

[16] Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Fe(3d)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{FeN}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Kristalldimensionen:  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11.031(2)$ ,  $b = 11.042(2)$ ,  $c = 20.607(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.74(3)$ ,  $\beta = 76.96$ ,  $\delta = 79.47(3)^\circ$ ,  $V = 2398.1(8) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\theta = 2.8 - 26^\circ$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ , Reflexe (gemessen, unabhängig) = 9943, 9427, empir. Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.36 \text{ mm}^{-1}$ , Daten/Parameter = 7209/588, Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ , H-Atome-Riding-Modell,  $R$ -Werte [ $I > 4\sigma(I)$ ]:  $R_I = 6.10\%$ ,  $wR_2 = 15.3\%$ , GOOF = 1.09, Restelektronendichte = +0.50, -0.40 e/ $\text{\AA}^{-3}$  [15 b].

Gezielt aus **3** erzeugte und mit der PtS-Struktur verwandte Netze bilden sehr große Kanäle, die die Eignung dieser Verbindungen als Katalysatoren nahelegen<sup>[3]</sup>. Im folgenden beschreiben wir das erste kristallographisch charakterisierte 3D-Netz, das aus den „trigonalen“ tpt-Einheiten mit drei Verknüpfungsstellen und Hg-Ionen besteht. Einige Übergangsmetallkomplexe dieses Liganden<sup>[6]</sup> und auch Molekülverbindungen, in denen drei Zinkporphyrin-Einheiten an einen tpt-Liganden gebunden sind, wurden synthetisiert<sup>[7]</sup>.

Unendliche Netze eines einfacheren Bausteins mit drei Verknüpfungsstellen,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ , wurden bereits hergestellt<sup>[8, 9]</sup>. Aus diesem Liganden und einigen zweifach geladenen, hexakoordinierenden Metall-Ionen erhält man Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{M}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$ , deren Strukturen aus zwei identischen, voneinander unabhängigen, sich durchdringenden, (6,3)-verknüpften 3D-Netzen mit Rutil-Topologie bestehen<sup>[2, 9]</sup>.

Reaktionsgemische von tpt **2** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Quecksilberperchlorat in Methanol ergeben glänzende Kristalle mit hohem Solvensgehalt der Zusammensetzung **4**, deren Struk-



tur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Abbildung 1 zeigt die Anordnung der Hg-Ionen und tpt-Komponenten in der kubischen Elementarzelle. Ebenso wie

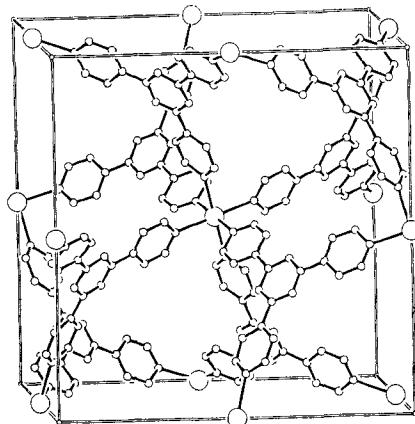


Abb. 1. Die kubische Elementarzelle von **4**, wobei nur die Hg-Ionen und die tpt-Liganden dargestellt sind. Die großen Kreise entsprechen Hg-, die kleinen entweder C- oder N-Atomen. Zur besseren Übersicht wurden die  $\text{C}_5\text{N}$ - und die  $\text{C}_3\text{N}_3$ -Ringe so dargestellt, daß dahinter liegende Strukturelemente verdeckt werden. Die Hg-Zentren haben eine nur leicht verzerrte oktaedrische Umgebung ( $\text{Hg-N} 2.443(8) \text{ \AA}$ ,  $\text{N-Hg-N} 88.8(4), 91.2(4)^\circ$ ), die durch sechs tpt-Moleküle gebildet wird, von denen jedes an drei Hg-Zentren koordiniert ist, die die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bilden ( $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ , „Kante“  $13.760(2) \text{ \AA}$ ).

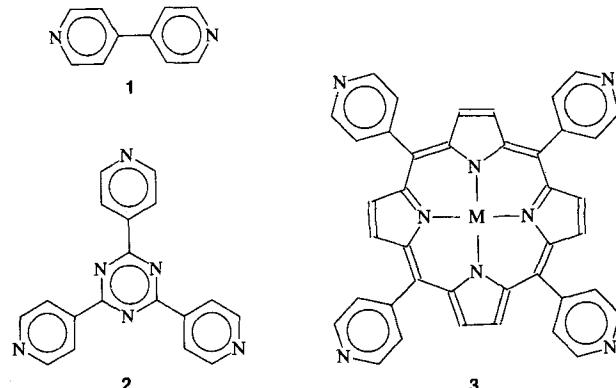
alle tpt-Einheiten sind auch alle Metallzentren,  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -Moleküle äquivalent. Die Hg-Zentren und tpt-Einheiten bilden ein unendliches, (6,3)-verknüpftes Netz, das schätzungsweise etwa die Hälfte des Kristallvolumens einnimmt; die recht großen, vom Netz umrandeten Zwischenräume (intra-framework regions) werden von geordneten  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -Molekülen und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen besetzt.

Die dreidimensionale Anordnung der Solvensmoleküle und Gegenionen in diesen Hohlräumen kann am einfachsten mit dem Inhalt eines der äquivalenten Elementarzellen-Oktanten beschrieben werden (Abb. 2). Vier der acht Ecken jedes Oktanten besetzen alternierend die Metallzentren, und drei der vier Metall-Ionen sind durch eine tpt-Einheit verknüpft. Dadurch ist der tpt-Ligand nicht mehr planar, sondern leicht gewölbt; das

## 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin, ein Baustein mit drei Verknüpfungsstellen für unendliche Netze\*\*

Stuart R. Batten, Bernard F. Hoskins und Richard Robson\*

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind Teil einer Untersuchung über zwei- (2D) und dreidimensionale (3D) Netze aus Koordinationsverbindungen, die Bausteine mit 4-Pyridylsubstituenten wie **1**<sup>[1, 2]</sup>, **2** (im folgenden tpt genannt) und **3**<sup>[3]</sup> enthalten



ten<sup>[4]</sup>. Diese Untersuchungen sollen die Grundlagen für eine planbarere Kristallzüchtung (more rational crystal engineering) als bislang möglich erforschen, so daß in Zukunft Festkörper mit maßgeschneiderten, beispielsweise elektronischen oder katalytischen Eigenschaften entworfen und hergestellt werden können. Fujita et al. machten kürzlich die wichtige Beobachtung<sup>[5]</sup>, daß ein ursprünglich von uns beschriebenes<sup>[2]</sup>, quadratisch gitterförmiges 2D-Netz, das aus **1** und cadmiumhaltigen Bausteinen aufgebaut ist, katalytische Eigenschaften aufweist.

[\*] Dr. R. Robson, S. R. Batten, Dr. B. F. Hoskins

School of Chemistry  
University of Melbourne  
Parkville, 3052, Victoria (Australien)  
Telefax: Int. + 347/5180

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.