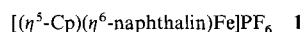


Additionen von Carbanionen an einen kationischen Cyclopentadienyl(naphthalin)-Eisenkomplex**

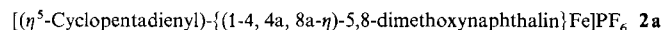
Ernst Peter Kündig*, Patrick Jeger und
Gérald Bernardinelli

An elektrophile Übergangsmetallkomplexfragmente gebundene Arene sind in bezug auf nucleophile Additionen aktiviert^[1]. Enthält ein solcher Komplex noch einen zweiten ungesättigten Liganden, addieren sich die Nucleophile an das elektronenärmere Molekül. In kationischen Aren(cyclopentadienyl)-Eisenkomplexen erfolgt die Addition offensichtlich eher an den Aren- als an den Cyclopentadienylliganden^[2]. Vor einigen Jahren formulierten Davies, Green und Mingos Faustregeln für die nucleophile Addition an kationische Komplexe mit ungesättigten organischen Liganden^[3]. Die Selektivität in diesen Reaktionen basiert auf der Ladungskontrolle und auf der Irreversibilität der Addition. Die Vorhersagen treffen bei kationischen Komplexen gut zu, da in dieser Verbindungsklasse die Additionen meist kinetisch kontrolliert ablaufen. Bei Komplexen mit einem elektrophilen zentralen Metallatom können jedoch Eielektronentransferprozesse als Konkurrenzreaktionen die Reduktion des Metallatoms bewirken. Dies kann die Anwendungsbreite dieser C-C-Verknüpfungsmethode erheblich einschränken, so zum Beispiel beim Eisenkomplex **1** (Cp = Cyclopentadienyl)^[4]. Im Unterschied zum analogen



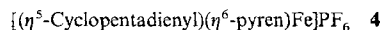
Benzolkomplex, der mit Carbanionen η^5 -Cyclohexadienyl-Komplexe bildet^[5], reagiert **1** mit Alkylolithium- oder Grignard-Verbindungen zu dunkelgrünen Lösungen des instabilen 19e-Komplexes $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-naphthalin})\text{Fe}]^{\text{I}}$ ^[6]. Wir fanden heraus, daß auch stabilisierte Kohlenstoffnucleophile (LiCMe₂CN, LiCH₂CN, LiCH₂CO₂tBu) reduzierend wirken, und es gelang uns nicht, die Benzocyclohexadienyl-Komplexe aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Der Naphthalinkomplex **1** verhält sich in solchen Reaktionen anders als der analoge Benzolkomplex, weil Komplexe mit kondensierten Arenen als Liganden ein niedrigeres Reduktionspotential haben. Cyclovoltametrische Untersuchungen belegen, daß der Naphthalinkomplex **1** eine Eielektronenreduktion bereits bei $-1.04 \text{ V}^{[7]}$ eingeht, Komplexe monocyclischer Arene jedoch bei deutlich negativerem Potential (zwischen -1.3 bis -1.4 V) reduziert werden^[7]. Wir erwarteten nun, durch Einführung von Methoxysubstituenten am Naphthalin die Reduktion zu erschweren, und hofften, dadurch das Reaktionsverhalten des Komplexes zu verändern.

Hier berichten wir über die Synthese von Komplex **2a** und davon, daß dieser Komplex, anders als **1**, Carbanionen addiert.



Es ist bemerkenswert, daß in Abhängigkeit vom Carbanion die Addition an jeweils einen oder aber auch an beide Ringe (Aren- und/oder Cyclopentadienylring) erfolgt. Erste Versuche, Komplex **2a** oder sein (4a, 5-8, 8a- η)-Regioisomer **2b** durch Lewis-Säure-induzierten Ringaustausch an Ferrocen **3**^[8] oder durch

photolytischen Arenaaustausch^[9] zu synthetisieren, verliefen erfolglos. Deshalb wandten wir uns der thermischen Arenaaustauschreaktion zu^[10], durch die wir erfreulicherweise **2** nahezu quantitativ aus Komplex **4**^[11] erhielten (Verhält-



nis **2a:2b** = 19:1). Beim Kristallisieren fällt reines **2a** in 87% Ausbeute an. Obwohl sich die Reduktionspotentiale von **2a** ($E_1^\circ = -1.11 \text{ V}$) und **1** nur um 70 mV unterscheiden, genügt diese einfache Änderung im Substitutionsmuster des nicht an das Eisenatom komplexierten Rings, um einen anderen Reaktionsweg – statt Reduktion nucleophile Addition – einzuschlagen. Komplex **2a** reagiert glatt mit Carbanionen bei tiefer Temperatur. Darauf weist die Bildung einer roten homogenen Lösung hin, wenn festes, in THF unlösliches **2a** zu einer Lösung einer Organolithium-Verbindung in THF bei -78°C gegeben wird. Bei diesen Umsetzungen entstehen in hohen Ausbeuten die neutralen Benzocyclohexadienyl-Komplexe **5–7**. Diese Ergebnisse sowie die aus der Reaktion mit NaBH₄ sind in Tabelle 1 aufgelistet.

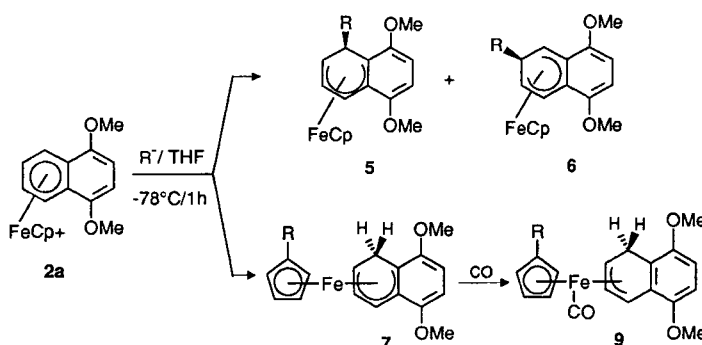
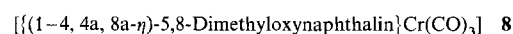


Tabelle 1. Chemo- und Regioselektivitäten der nucleophilen Additionen an den Komplex **2a**.

Nr.	Nucleophil R ⁻ als Salz	Produkte und (-verhältnisse) der Addition an Aren an Cp	Ausb. [%]
1	LiCH ₂ CN	5a (91) : 6a (9) : 7a (0)	85
2	LiCH ₂ CO ₂ tBu	5b (80) : 6b (20) : 7b (0)	97
3	NaBH ₄	5c (69) : 6c (31) : 7c (0)	92
4	MeLi	5d (72) : 6d (17) : 7d (11)	91
5	PhLi	5e (61) : 6e (26) : 7e (13)	92
6	AllylLi	5f (75) : 6f (7) : 7f (18)	98
7	LiCMe ₂ CN	5g (36) : 6g (35) : 7g (29)	84
8	LiCHS(CH ₂) ₃ S	5h (0) : 6h (66) : 7h (34)	92
9	tBuLi	5i (0) : 6i (0) : 7i (100)	77

Sowohl stabilisierte primäre Kohlenstoffnucleophile als auch Hydrid-Ionen addieren ausschließlich an den Naphthalinliganden. Hierbei entstehen die *exo*-Additionsprodukte **5** und **6**, wobei die Addition an das C5-Atom gegenüber der an das C6-Atom bevorzugt ist. Diese Ergebnisse entsprechen den schon früher mit Komplex **8** erzielten Resultate^[12]. Mit reaktiveren



und/oder sterisch anspruchsvolleren Nucleophilen nahm die Addition an das C6-Atom zu. Auch hierfür gibt es Beispiele aus entsprechenden Reaktionen des Chromkomplexes **8**, jedoch mit dem Unterschied, daß die Regioselektivität der hier beschriebenen Reaktion unabhängig von der Reaktionszeit und -tempera-

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, Dr. P. Jeger
Département de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Telefax: Int. + 22/328-7396

Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit (FNS-Nr. 20-39118.93).

tur (zwischen -70 und 25°C) ist, weshalb wir annehmen, daß Additionen an **2a** kinetisch kontrolliert sind. Die Verbindungen **7** entstanden unerwartet. In dieser Verbindungsklasse waren Additionen an den Cp-Ring so gut wie unbekannt^[13]. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Anteil an **7** zunimmt, je größer und reaktiver das Nucleophil ist. *t*BuLi addierte selektiv an den Cp-Ring.

η^5 -Benzocyclohexadienylliganden können leicht haptotrop in die η^3 -Enyl-Koordinationsart übergehen^[14]. Setzt man Komplex **7i** einer CO-Atmosphäre aus, so erhält man **9**, dessen Struktur in Abbildung 1 dargestellt ist^[15].

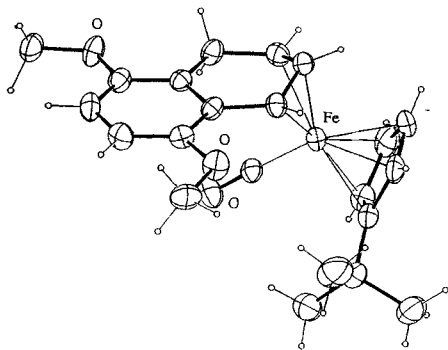
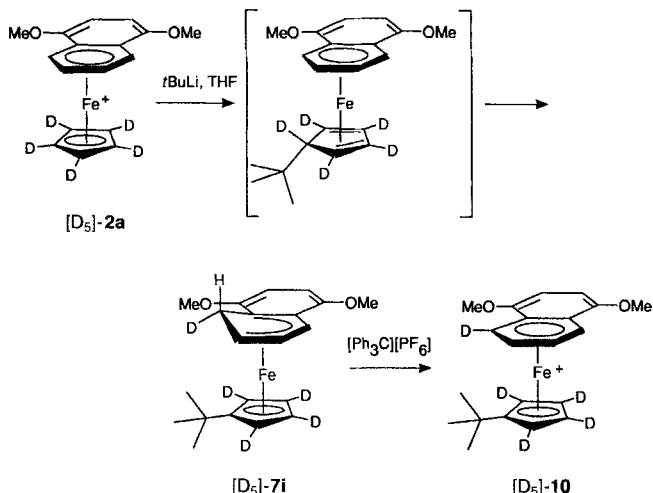


Abb. 1. Perspektivische Sicht der Struktur von **9** im Kristall. Die gezeigten Ellipsoide repräsentieren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 40%.

Um den Reaktionsweg, auf dem **7** entsteht, zu überprüfen, wurde die Analogreaktion mit $[D_5]$ -**2a** durchgeführt. In Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Daten schließen wir auf einen Mechanismus, bei dem auf die nucleophile Addition am Cp-Ring, eine D^- -Übertragung vom Cp-Ring auf die C5-*endo*-Position des Naphthalinliganden folgt^[21]. Im Einklang mit der angenommenen Stereochemie reagiert $[D_5]$ -**7i** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ unter Abspaltung des *exo*-H-Atoms an C1 zum kationischen Arenkomplex $[D_5]$ -**10**^[22].



Experimentelles

2a: Komplex **4** [12] (11.6 g, 24.8 mmol) wird bei 130°C unter Stickstoffatmosphäre zu flüssigem 1,4-Dimethoxynaphthalin (23.3 g, 0.124 mol) gegeben. Man rührt 2.5 h bei dieser Temperatur, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und löst in 20 mL CH_2Cl_2 . Bei Zugabe von 100 mL Hexan fällt ein dunkler Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Toluol gewaschen. Nach dem Extrahieren

mit CH_2Cl_2 , Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Komplexmisch. Laut ^1H -NMR-Spektroskopie besteht es aus **2a** und **2b** im Verhältnis 19:1. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ (5:1) lieferte rotes **2a** (9.83 g, 87%). Schmp. 166°C . ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 22°C): $\delta = 7.29\text{--}7.33$ (m, 2 H; H_{Ar}), 7.06 (s, 2 H; H-C(6,7)), 6.44–6.49 (m, 2 H; H_{Ar}), 4.69 (s, 5 H; H_{Cp}), 4.03 (s, 6 H; H_{OMe}). ^{13}C -NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 22°C): $\delta = 149.2$, 106.4, 88.6, 86.5, 79.4, 76.3, 56.6. ES-MS; $m/z = 309$ (M^+ , 100). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{FePF}_6$ (454.1): C 44.96, H 3.77; gef.: C 44.87, H 3.80.

7i: Unter Stickstoff wird **2a** (400 mg, 0.88 mmol) auf einmal zu einer -78°C kalten, gerührten Lösung von *t*BuLi (0.9 mmol) in 10 mL THF gegeben. Nach wenigen Minuten bildet sich eine braune Lösung. Es wird noch 1 h bei -78°C gerührt, danach 50 mL Hexan zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und über Celite filtriert. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt 1,4-Dimethoxynaphthalin und **7i**. Bei der Chromatographie an Alox V (*n*-Hexan:Ether = 20:1) wird zuerst das Aren (33 mg, 20%) und danach **7i** (250 mg, 77%) als braunes Öl eluiert. ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz, 22°C): $\delta = 7.47$ (d, $J = 5.3$ Hz, 1 H; H-C(4)), 5.79 (AB, $J = 7.9$ Hz, 2 H; H-C(6,7)), 4.51–4.55 (m, 1 H; H_{Cp}), 4.44 (dd, $J = 6.3$, 5.3 Hz, 1 H; H-C(3)), 3.89 (dd, $J = 13.2$, 6.6 Hz; 1 H; $\text{H}_{\text{endo-C}(1)}$), 3.67–3.70 (m, 1 H; H_{Cp}), 3.59–3.62 (m, 1 H; H_{Cp}), 3.53 (s, 3 H; H_{OMe}), 3.49 (s, 3 H; H_{OMe}), 2.74–2.77 (m, 1 H; H_{Cp}), 2.65 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H; H-C(2)), 1.86 (dd, $J = 13.2$, 1.2 Hz; $\text{H}_{\text{exo-C}(1)}$), 1.26 (s, 9 H; H_{Me}). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz, 22°C): $\delta = 159.6$, 151.5, 104.2, 98.7, 96.4, 91.0, 80.1, 76.1, 69.1, 68.9, 68.4, 55.0, 41.1, 31.6, 31.0, 24.1, 23.9. EI-MS (70 eV): $m/z = 366$ (M^+ , 1), 309 (12), 188 (89), 173 (100).

9: Eine Lösung des Komplexes **7i** (250 mg, 0.68 mmol) in 10 mL Toluol wird unter CO-Atmosphäre bei 4.5 bar und 22°C 5 h gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei der Chromatographie an Alox V (*n*-Hexan:Ether = 20:1) wird **9** (170 mg, 63%), das anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert wird, eluiert. Schmp. 113°C . ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz, 22°C): $\delta = 6.30$ (AB, $J = 8.8$ Hz, 2 H; H-C(6,7)), 5.26 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 H; H-C(4)), 4.76 (dd, $J = 6.7$, 6.1 Hz, 1 H; H-C(3)), 4.49–4.58 (m, 1 H; H-C(2)), 3.97–4.05 (m, 2 H; H_{Cp}), 3.72–3.81 (m, 2 H; H_{Cp}), 3.54 (s, 3 H; H_{OMe}), 3.32 (s, 3 H; H_{OMe}), 2.88–3.24 (m, 2 H; H-C(1)), 1.22 (s, 9 H; H_{Me}). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz, 22°C): $\delta = 222.9$, 151.7, 149.0, 134.5, 119.1, 109.5, 108.8, 105.5, 79.6, 78.9, 78.6, 77.3, 67.9, 55.7, 55.0, 51.2, 44.1, 31.9, 30.8, 30.4. EI-MS (70 eV): $m/z = 366$ ($M^+ - \text{CO}$, 4), 309 (100). Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Fe}$ (394.3); ber.: C 67.02, H 6.65; gef.: C 67.02, H 6.57.

Eingegangen am 12. Mai 1995 [Z 7980]

Stichworte: Arenkomplexe · Eisenverbindungen · Haptotrope Umlagerungen · Nucleophile Additionen

- [1] M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 517–549.
- [2] Übersicht über nucleophile Additionen an kationische Aren(cyclopentadienyl)-Eisenkomplexe: D. Astruc, *Tetrahedron* **1983**, 39, 4027–4095.
- [3] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, 34, 3047–3077.
- [4] R. G. Sutherland, S. C. Chen, W. J. Pannekoek, C. C. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 221–229.
- [5] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 85, 365–373.
- [6] A. N. Nesmeyanov, S. P. Solodovnikov, N. A. Vol'kenau, L. S. Kotova, N. A. Sinitsyna, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, C5–C8.
- [7] D. Astruc, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1189–1216.
- [8] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1725–1729. Eine verbesserte Vorschrift findet sich in: H. O. Doggweiler, V. Desobry (Ciba-Geigy AG), *Eur. Pat. Appl.* 0270490A1, **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, 109, 129310z].
- [9] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3007–3010.
- [10] Der thermische Arenaaustausch an $[(\text{Naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ist eine milde und selektive Methode, die breite Anwendung gefunden hat. Neuere Ergebnisse: a) E. P. Kündig, A. Ripa, R. Liu, D. Amurrio, G. Bernardinelli, *Organometallics* **1993**, 12, 3724; b) M. Uemura, R. Miyake, K. Nakayama, M. Shiro, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1238; c) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8288; d) H.-G. Schmalz, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 631. Eine Patentschrift belegt das Potential dieser Methode auch für die Synthese von kationischen Aren(cyclopentadienyl)-Eisenkomplexe: K. Meier (Ciba-Geigy AG), *Eur. Pat. Appl.* 0207889, **1988** [*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 23505k].
- [11] M. Lacoste, H. Rabaa, D. Astruc, A. Le Beuze, J.Y. Saillard, G. Préfigoux, C. Courseille, N. Ardoin, W. Bowyer, *Organometallics* **1989**, 8, 2233–2242.
- [12] E. P. Kündig, V. Desobry, D. P. Simmons, E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1804–1814.
- [13] Frühere Beispiele mit Peralkylarenen: I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024–2029; siehe auch Lit. [7].
- [14] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1169–1174.

- [15] Kristallographische Daten von **9** (aus *n*-Hexan kristallisiert): $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{CO})$, $M_r = 394.3$; $\mu = 0.811 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1664$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $C2/c$, $Z = 8$, $a = 20.758(3)$, $b = 10.966(1)$, $c = 16.934(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.239(7)^\circ$, $V = 3804.7(8) \text{ \AA}^3$, 30 Reflexe ($2\theta < 25^\circ$). Ein violettes Prisma mit der Abmessung $0.16 \times 0.18 \times 0.20 \text{ mm}$ wurde zum Schutz vor Zersetzung in eine Kapillare eingebracht. Die Dimensionen der Elementarzelle und die Intensitäten wurden bei Raumtemperatur mit einem Stoe-AD14-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bestimmt, ω - 2θ -Scans, und einer Scanweite von $1.05^\circ + 0.35 \text{ tg } \theta$. Zwei Kontrollreflexe, die alle 45 min gemessen wurden, zeigten geringere Abweichungen als $3.1\sigma(I)$, $-23 < h < 23$; $0 < k < 12$; $0 < l < 19$. Es wurden 3136 Reflexe gemessen; von 3016 unabhängigen Reflexen wurden 2091 als beobachtet eingestuft ($|F_o| > 4\sigma(F_o)$). Die Daten wurden in bezug auf Absorption sowie Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert [16]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Hilfe von MULTAN 87 [17] gelöst, alle anderen Berechnungen mit dem XTAL- [18] und ORTEP-Programmen [19] durchgeführt. Atomare Streufaktoren und anomale Dispersionsfaktoren wurden aus Lit. [20] entnommen. Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren und voller Matrix gegen $|F|$ mit der Gewichtung $1/\sigma^2(F_o)$ ergab die abschließenden Werte $R = 0.043$; $wR = 0.023$ und $S = 1.78$ für 313 Variable und 2091 beobachtete Reflexe. Der maximale Shift/error-Wert betrug im letzten Zyklus 0.003. Alle Koordinaten der Wasserstoffatome wurden lokalisiert und mit einem festen Wert isotrop verfeinert ($U = 0.05 \text{ \AA}^2$); die restlichen 26 Atome wurden anisotrop verfeinert. Die abschließende Auftragung der Restelektronendichte zeigte ein Maximum von $+0.45$ und ein Minimum von -0.50 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035–1041.
- [17] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, England/Louvain la-Neuve, Belgien, **1991**.
- [18] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 User's Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, **1992**.
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oakridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1976**.
- [20] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Birmingham, Kynoch, **1974**.
- [21] Interanularer H-Transfer kommt bei Polyen-Metallkomplexen häufig vor. Ein neueres Beispiel aus der Ferrocenchemie findet sich bei: A. Cunningham, Jr., *Organometallics* **1994**, *13*, 2480–2485. Nach der Reaktion von $[\text{D}_3]\text{-2a}$ mit $t\text{BuLi}$ fehlte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes $[\text{D}_3]\text{-7f}$ das Signal für das *endo*-H-Atom am C1-Atom des Benzocyclohexadienyliganden ($\delta = 3.89$).
- [22] Tityl-Kationen wurden schon häufig für die Abspaltung von *exo*-Wasserstoffatomen aus Organometallkomplexen verwendet: Ein Beispiel aus der Fe-Chemie findet sich bei: D. Mandon, L. Toupet, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1320–1322.

Kondensierte RuSn_6 -Oktaeder in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ **

Werner Reichelt, Tilo Söhnle, Otto Rademacher, Heinrich Oppermann, Arndt Simon*, Jürgen Köhler und Hansjürgen Mattausch

Das System $\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ ist im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften von dimensionsstabilen Anoden (DSA) interessant^[1]. Detaillierte Untersuchungen des ternären Systems $\text{Ru}/\text{Sn}/\text{O}$ ^[2] führten zur Entdeckung neuer sauerstoffarmer Pha-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. J. Köhler, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Doz. Dr. W. Reichelt, Dipl.-Chem. T. Söhnle, Dr. O. Rademacher,
Prof. Dr. H. Oppermann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Mommensstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. + 351/643-7287

[**] Wir danken den Herren Professoren P. Böttcher und H. G. von Schnering für hilfreiche Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

sen. Von der durch Phasenanalyse als „ RuSn_5O_4 “ beschriebenen Verbindung konnten in einer Zinnschmelze rot durchscheinende Kristalle erhalten werden^[3]. Die Röntgenstrukturanalyse^[4] ergab die Zusammensetzung $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14} \cong \text{RuSn}_5\text{O}_{4.67}$ in guter Übereinstimmung mit der durch systematische Untersuchungen der Phasengleichgewichte und durch Elektronenstrahlmikroanalyse an Einkristallen^[5] zuvor bestimmten Zusammensetzung $\text{RuSn}_{4.95}\text{O}_{4.2}$. Das Verhältnis $\text{M}:\text{O} > 1$ der Verbindung ließ eine ungewöhnliche Struktur erwarten. Tatsächlich ist die $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ -Struktur aus mehreren Gründen bemerkenswert.

Die Projektion der monoklinen Elementarzelle parallel [010] (Abb. 1) zeigt charakteristische Dreifachketten eckenverknüpf-

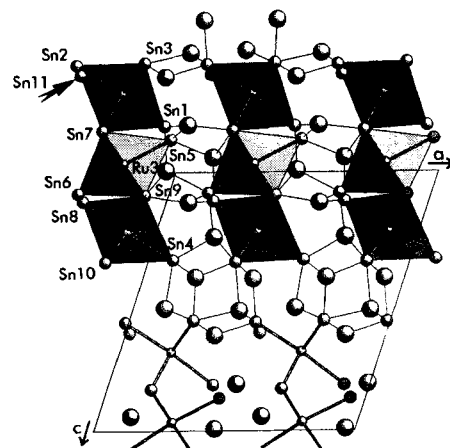


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ parallel [010]. Die Ru-, Sn- und O-Atome sind mit steigender Kugelgröße gezeichnet, und die RuSn_6 -Oktaeder sind im oberen Teil hervorgehoben. Das nicht zu einem RuSn_6 -Oktaeder gehörende Sn-Atom (Sn 11) ist mit einem Pfeil markiert. Zwischen den Cluster-Strängen sind Heterododecan-Einheiten aus Sn- und O-Atomen erkennbar.

ter RuSn_6 -Oktaeder. Sie verlaufen in Projektionsrichtung [010] und sind allseitig von O-Atomen umhüllt, welche die Stränge partiell miteinander verknüpfen. Jeder Strang hat die Zusammensetzung $\text{Ru}_3\text{Sn}_{14}\text{O}_{14}$. Die Anordnung der Sn-Atome im Strang ist in Abbildung 2 als Polyederdarstellung wiedergege-

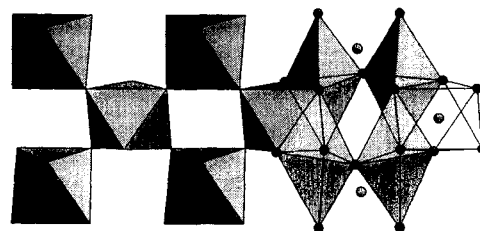


Abb. 2. Strang eckenverknüpfter RuSn_6 -Oktaeder (links) und Darstellung der durch Kippung der Oktaeder resultierenden Sn_4 -Tetraeder (rechts).

ben. Zusätzlich enthält die Struktur ein weiteres, in Abbildung 1 durch Pfeil markiertes Sn-Atom (Sn 11), das nicht zum Verband des Stranges gehört. Dieses Sn-Atom führt zum Verlust der Symmetriezentren (C_m statt $C2/m$), während die Abweichung aller anderen Atome von der höheren Symmetrie gering ist. Damit gibt es zwei äquivalente Positionen für das einzeln liegende Sn-Atom, die über ein Pseudoinversionszentrum im Zentrum des Stranges verknüpft sind. Nach röntgenographischem Befund^[4] ist ausschließlich eine Position besetzt (Abb. 1). Bin-