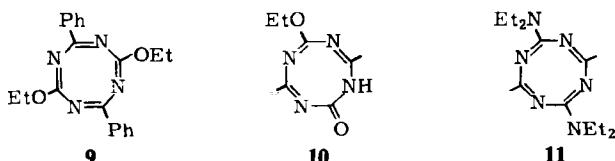


50%; farblose Kristalle,  $F_p = 26^\circ\text{C}$ ) der Summenformel  $C_{10}H_{16}N_4O_2$ . Nach den spektroskopischen Daten [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur, 60 MHz):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 6$  Hz; 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.20 (q,  $J = 6$  Hz; 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.02$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.99 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 64.33 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 160.29 ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 173.40 ( $=\text{C}-\text{OEt}$ );  $^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 206$ ], die nur  $sp^2$ -hybridisierte Gerüst-C-Atome sowie nur einen Typ von Vinyl- $\text{CH}_3$ -Gruppen und von N-Atomen erkennen lassen, kann es sich weder um das Tetraaza-semibullvalen 5 noch um die Strukturen 4 und 6 oder um Bicyclooctatrienlderivate handeln. Es muß somit das 2,6-Diethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin 3 vorliegen.

Nach dem gleichen Verfahren läßt sich 2,6-Diethoxy-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetrazocin 9 herstellen (Ausbeute 65%;  $F_p = 151^\circ\text{C}$ ). Nach einer Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> liegt diese Verbindung in der Bootform vor. 3 und 9 sind die ersten Tetraaza-cyclooctatetraene. Bei Versuchen zur Herstellung derartiger Verbindungen sind bisher immer Tetraaza-pentalene erhalten worden<sup>[9]</sup>.



Röhrt man eine etherische Lösung von 3 einige Tage mit Silicagel, so resultiert 6-Ethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin-2(1H)-on 10 ( $F_p = 86^\circ\text{C}$ ). Durch Erhitzen mit Diethylamin entsteht aus 3 das Tetrazocin 11 (Ausbeute 81%;  $K_p = 130^\circ\text{C}/0.01$  mbar).

Eingegangen am 28. Februar 1983 [Z 295]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 812-817

- [2] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 438; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1028.
- [3] a) D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456; b) L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249; c) R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3651; d) H. Quast, J. Christ, Y. Görlich, W. von der Saal, *ibid.* 23 (1982) 3653.
- [4] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
- [8] H. Nöth, H.-U. Wagner, unveröffentlicht.
- [9] C. A. Ramsden, *Tetrahedron* 33 (1977) 3203.

## Synthese und Struktur von $[(\text{ICH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3)\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4\text{CuBr}_2$ – ein IrCuPBr-Cluster aus 21 Atomen

Von Franco Cecconi, Carlo A. Ghilardi\*, Stefano Midollini und Annabella Orlandini

Kürzlich berichteten wir über die Reaktion von (triphos) $\text{CoP}_3$ <sup>[3]</sup> (triphos =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3$ ) mit  $\text{CuBr}$  (Molverhältnis 1:3), bei der  $[(\text{triphos})\text{CoP}_3]_2(\text{CuBr})_6$  ent-

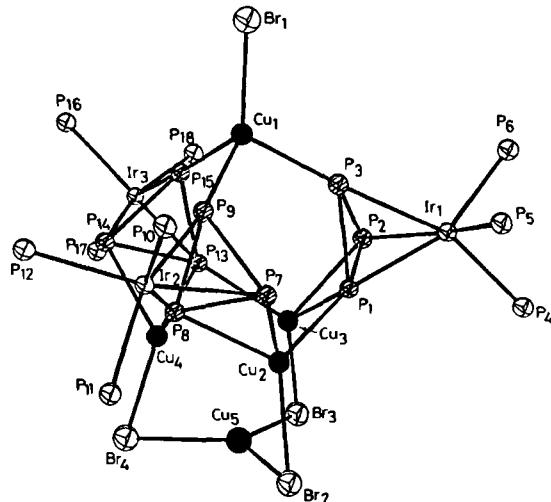


Fig. 1. Gerüst des Clusterkations  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4\text{CuBr}_2^+$  im Kristall. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a = 44.558(22)$ ,  $b = 18.869(9)$ ,  $c = 17.361(8)$  Å,  $\beta = 93.80(4)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.637$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ; Schweratommethode,  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.072$  auf 10065 Reflexen mit  $I \geq 3\sigma(I)$  ( $2\theta \leq 100^\circ$ ),  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

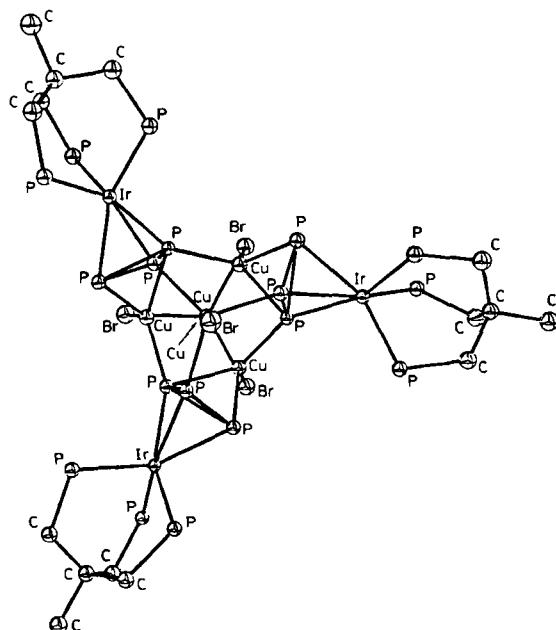


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des Clusterkations  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4\text{CuBr}_2^+$  (ohne Phenylringe); Blickrichtung entlang der pseudodreizähligen Achse durch  $\text{Br}_1$ ,  $\text{Cu}_1$  und  $\text{Cu}_5$ . Ausgewählte Bindungslängen (Mittelwerte) [Å]:  $\text{CuCu}$  (obere Kanten) 4.637(2),  $\text{CuCu}$  (untere Kanten) 2.795(13),  $\text{CuCu}$  (äquatoriale Kanten) 3.017(28),  $\text{CuBr}$  (tetraedrisch) 2.360(3),  $\text{CuBr}$  (trigonale) 2.396(10),  $\text{CuBr}$  (diagonal) 2.221(10),  $\text{IrP}(\text{triphos})$  2.292(3),  $\text{IrP}(\text{P}_3)$  2.427(10),  $\text{CuP}$  2.308(6)-2.422(6).

[\*] Dr. C. A. Ghilardi, F. Cecconi, Dr. S. Midollini, Dr. A. Orlandini  
Istituto per lo Studio della Stereochemia ed Energetica dei Composti di  
Coordinazione del CNR  
27 Via F. D. Guerrazzi, I-50132 Firenze (Italien)

steht<sup>[5]</sup>; dieses enthält die bis dahin unbekannte hexagonale Cu<sub>6</sub>-Einheit, die zwei (triphos)CoP<sub>3</sub>-Fragmente verknüpft<sup>[5]</sup>. Wir beschreiben hier die Umsetzung von (triphos)IrP<sub>3</sub><sup>[6]</sup> mit CuBr (Molverhältnis 1:2), bei der eine neuartige ionische Verbindung,  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4\text{CuBr}_2$ , gebildet wird.

Röhrt man eine Suspension von 1 mmol CuBr in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 30 mL einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von 0.5 mmol (triphos)IrP<sub>3</sub> 30 min bei Raumtemperatur, so erhält man nach Verdampfen des Solvens orange Kristalle, die sich aus Nitroethan/n-Butanol umkristallisieren lassen. Die an der Luft beständige Verbindung ist in Nitroethan ein 1:1-Elektrolyt.

Das Gerüst des Clusterkations (Fig. 1) hat eine pseudodreizählige Symmetriearchse (Fig. 2); drei (triphos)IrP<sub>3</sub>-Einheiten werden über die P<sub>3</sub>-Gruppen an das zentrale Cu<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>-Skelett gebunden. Die fünf Cu-Atome befinden sich an den Spitzen einer verzerrten trigonalen Bipyramide; die oberen Kanten sind viel länger als die unteren und äquatorialen. Die drei unteren Kanten der Cu<sub>5</sub>-Bipyramide sind von je einem Br-Atom überbrückt; die oberen Flächen sind unsymmetrisch von den P<sub>3</sub>-Gruppen der (triphos)IrP<sub>3</sub>-Einheiten überdacht.

Die Cu-Atome im Clusterkation sind in dreierlei Weise koordiniert: Das Cu-Atom an der unteren Spitze ist trigonal-planar von drei Br-Atomen umgeben; die Abweichung des Cu-Atoms aus der Br<sub>3</sub>-Ebene beträgt 0.08 Å. Die drei äquatorialen Cu-Atome sind tetraedrisch von einem verbrückenden Br-Atom und drei P-Atomen (von zwei P<sub>3</sub>-Gruppen) koordiniert. Das apicale fünfte Cu-Atom hat ebenfalls tetraedrische Umgebung (terminales Br-Atom und drei P-Atome von drei P<sub>3</sub>-Gruppen). Das Anion CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup> ist nahezu linear (BrCuBr = 178.4(3)°).

Eingegangen am 7. März,  
in veränderter Fassung am 11. April 1983 [Z 305]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 718-725

- [3] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550; Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.  
[5] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 229.  
[6] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1979) L 543.

## Topotaktische Redox- und Austauschreaktionen von Ruthenium(III)-halogeniden

Von Robert Schöllhorn\*, Robert Steffen und Klaus Wagner

Zahlreiche Übergangsmetallchalcogenide haben niederdimensionale Strukturen, die sich als Wirtgitter für reversible Einlagerungsreaktionen unter Elektronen/Ionen-Transfer eignen<sup>[1,2]</sup>. Wir berichten über entsprechende Reaktionen von  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> (Schichtengitter) und RuBr<sub>3</sub> (Kettengitter), die zeigen, daß auch binäre Metallhalogenide die dafür erforderlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften aufweisen können.

$\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> ist ein anisotroper Halbleiter mit einer Struktur vom AlCl<sub>3</sub>-Typ<sup>[3]</sup>, in die sich solvatisierte sowie unsolvatisierte Gastionen mit chemischen oder elektrochemischen Methoden einlagern lassen. Kathodische Reduktion von  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> in wässrigen Elektrolyten, die Alkali-, Erdalkalio- oder Übergangsmetallionen enthalten, führt zur Aufnahme solvatisierter Ionen in die van-der-Waals-Lücke zwischen

den (RuCl<sub>3</sub>) <sub>$\infty$</sub> -Schichten und einer entsprechenden Zunahme des Schichtabstandes  $d$  (Tabelle 1).

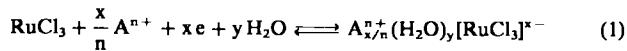


Tabelle 1. Einlagerungsverbindungen von  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>: Abhängigkeit des Schichtabstandes  $d$  von der Gastphase [Atomionen hydratisiert oder mit Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Formamid (FA) solvatisiert; Molekülionen unsolvatisiert, Cp = Cyclopentadienylligand]; im leeren Wirtgitter beträgt  $d = 573$  pm.

Gast-kation	$d$ [pm]	Gast-kation	$d$ [pm]	Gast-kation	$d$ [pm]
Li <sup>+</sup>	1103	Mg <sup>2+</sup>	1118	Zn <sup>2+</sup>	1078
Na <sup>+</sup>	1115	Ca <sup>2+</sup>	1125	Cd <sup>2+</sup>	1132
K <sup>+</sup>	826	Sr <sup>2+</sup>	1136	Na <sup>+</sup> /DMSO	1598
Rb <sup>+</sup>	828	Mn <sup>2+</sup>	1096	Na <sup>+</sup> /FA	1592
Cs <sup>+</sup>	870	Co <sup>2+</sup>	1075	Cp <sub>2</sub> Co <sup>+</sup>	1085
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	828	Ni <sup>2+</sup>	1082	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	827

Die hexagonalen Gitterparameter der schwarzen K<sup>+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Verbindungen betragen  $a = 610$ ,  $c = 2478$ ,  $d = c/3 = 826$  pm bzw.  $a = 605$ ,  $c = 3345$ ,  $d = c/3 = 1115$  pm. Der maximale Ladungstransfer auf die RuCl<sub>3</sub>-Schichten entspricht  $x = 0.5$  (z. B. K<sub>0.5</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>[RuCl<sub>3</sub>]<sup>0.5-</sup>); die Reaktion verläuft über ein Zweiphasen- und ein Einphasengebiet (Auftreten nichtstöchiometrischer Verbindungen mit  $1/3 < x < 1/2$ ). Ähnlich wie im Falle der hydratisierten Chalkogenide<sup>[1,4]</sup> werden bei einem Ladungs/Radien-Verhältnis  $z/r > 100$  pm<sup>-1</sup> Doppelschichthydrate ( $d \approx 1100$  pm), bei  $z/r < 100$  pm<sup>-1</sup> Monoschichthydrate ( $d \approx 800$  pm) gebildet. Die hydratisierten Phasen zeigen schnelle Ionenaustauschreaktionen mit Atom- und Molekülionen, die eine alternative Möglichkeit zur Herstellung neuer Phasen bieten. Ähnlich schnell erfolgen Solvataustauschreaktionen mit neutralen polaren Molekülen. Die kathodische Reduktion in sauren wässrigen Elektrolyten ist stark konzentrationsabhängig. Wasserstoffbronzen werden aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen (70 Gew.-%) erhalten; bei abnehmender Säurekonzentration kann eine Serie von Hydroniumphasen (H<sub>3</sub>O)<sub>x</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>[RuCl<sub>3</sub>]<sup>x-</sup> isoliert werden ( $x_{\text{max}} = 0.5$ ): Monoschichthydrat ( $d = 874$  pm), Doppelschichthydrat ( $d = 1126$  pm), Dreifachschichthydrat ( $d = 1538$  pm).

Unsolvatisierte Ionen wie Na<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> können durch kathodische Reduktion von  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> in organischen aprotischen Elektrolyten (Propylenkarbonat, Acetonitril etc.) eingelagert werden, wobei ternäre Phasen entstehen [Gl. (1) für  $y = 0$ ]. Die Einlagerung von Ag<sup>+</sup> führt zu Ag<sub>0.4</sub>[RuCl<sub>3</sub>]<sup>0.4-</sup>, mit Cu<sup>+</sup> werden zwei Phasen Cu<sub>0.5</sub>[RuCl<sub>3</sub>]<sup>0.5-</sup> und Cu<sub>1</sub>[RuCl<sub>3</sub>]<sup>1-</sup> erhalten. CuRuCl<sub>3</sub> zeigt eine im Vergleich zum Wirtgitter leicht kontrahierte c-Achse (hexagonal,  $a = 609$ ,  $c = 1678$ ,  $d = c/3 = 559$  pm).  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> kann als Variante des CdI<sub>2</sub>-Strukturtyps  $\square_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{Cl}_3$  mit regelmäßigen Defekten (□) auf Oktaederplätzen innerhalb der Schichten aufgefaßt werden. Wir nehmen daher an, daß kleine oder „weiche“ Ionen wie H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup> Gitterplätze (oktaedrisch oder tetraedrisch) innerhalb der Schichten besetzen<sup>[5]</sup>.

Die erwähnten Reaktionen sind reversibel; durch anodische Oxidation wird das „leere“ Wirtgitter  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> wiederhergestellt. Chemische Einlagerung kann durch Reduktionsmittel wie Dithionit oder Hydrazin bewirkt werden. Bei der Reaktion von  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> mit wässrigen Lösungen von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entsteht eine schwarze Phase, die mit der durch kathodische Reduktion in Na<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O erhaltenen Verbindung identisch ist. Interessanterweise führt länger dauernde Behandlung mit Dithionit zu einer drastischen Farbänderung und der (reversiblen) Bildung einer transparent-

[\*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, R. Steffen, K. Wagner  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster