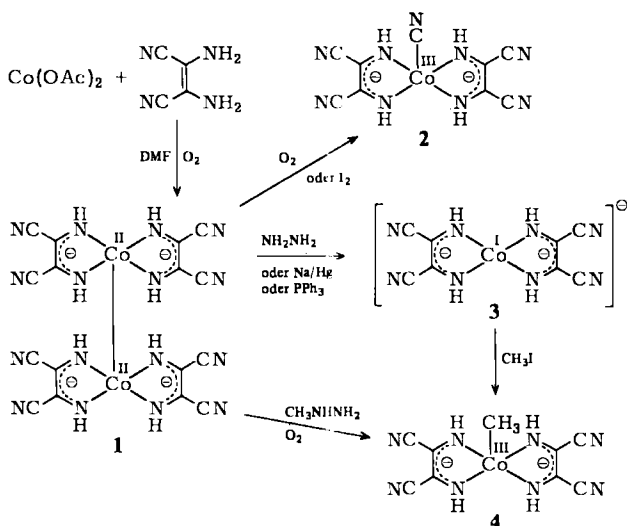


Ein Diiminosuccinonitril-Komplex mit coplanarer Ligandenanordnung und Co^{II}-Co^{II}-Bindung und seine Reduktion zum monomeren Co^I-Komplex**

Von Shie-Ming Peng*, Der-Shin Liaw, Yu Wang und Arndt Simon*

Bei der Suche nach Metallkomplexen mit delokalisierten Grundzuständen gelang uns die Synthese zweier neuartiger Semidiiminosuccinonitril(s-disn)-Komplexe von Cobalt (Schema 1).



Schema 1.

Reaktion von Diaminomaleonitril mit $\text{Co}(\text{OAc})_2$ in Dimethylformamid (DMF), gefolgt von einer Oxidation mit O_2 ergibt den blauen Zweikernkomplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{s-disn})_2]_2$ 1; durch langsame Diffusion von Luft in eine Lösung der Edukte wurden innerhalb eines Monats Einkristalle erhalten. Eine Röntgen-Strukturanalyse ergab, daß im Kristall diskrete, von DMF solvatisierte Dimere $1 \cdot (\text{dmf})_3$ vorliegen (Abb. 1). Der Komplex 1 hat einige ungewöhnliche Eigenschaften: Die $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ -Bindung ist mit 2.633(3) Å kürzer als in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_{10}]^{6-}$ (2.794 Å)^[2] und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})(\text{s-disn})_2]^{1+}$ 2 und $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{s-disn})_2]^{0-}$ 3. Zur Erklärung um 0.19 Å aus den durch die jeweils vier N-Atome gebildeten Ebenen aufeinander zu verschoben. Beide Befunde sprechen für eine starke $\text{Co-Co}\sigma$ -Bindung (d_z). Die beiden Diiminosuccinonitril-Liganden sind in 1 ekliptisch angeordnet, und der Abstand zwischen ihnen beträgt nur 2.9 Å; sie haben einen ausgeprägteren Doppelbindungscharakter als die Liganden in $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{s-disn})_2]^{4+}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})(\text{s-disn})_2]^{1+}$ 1 und $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{s-disn})_2]^{0-}$ 3. Zur Erklärung all dieser Eigenschaften nehmen wir an, daß neben der $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}\sigma$ -Bindung eine δ -Bindung^[5] zwischen den beiden parallelen s-disn-Liganden vorliegt. Beide Bindungstypen sind synergetisch. Jeder der beiden s-disn-Liganden in 1 hat C_{2v} -Symmetrie. Von den jeweils fünf π -Elektronen befinden sich vier in bindenden Orbitalen (b_1 , a_2) und eins in einem antibindenden Orbital (b_1). Die Annäherung zweier monomerer Einheiten führt zu einer Auf-

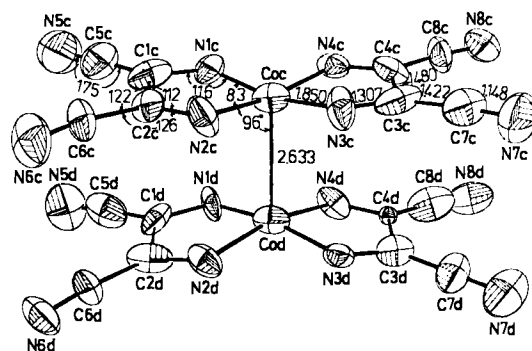


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 1 im Kristall. P_1 , $a = 13.328(4)$, $b = 27.999(26)$, $c = 9.488(13)$ Å, $\alpha = 85.91(10)$, $\beta = 98.66(8)$, $\gamma = 90.16(6)^\circ$, $Z = 4$. 3527 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, 833 Parameter, $R = 0.082$, $R_w = 0.077$. Die Kristalle brechen leicht und haben eine schlechte Qualität. Die Bindungslängen und -winkel sind Mittelwerte aus sechzehn chemisch äquivalenten Bindungsparametern. Geschätzte Standardabweichungen: 0.2–0.04 Å bzw. $1\text{--}2^\circ$ [8].

spaltung aller π -Orbitalpaare. Mit der Aufspaltung der antibindenden Orbitale (b_1^*) und Besetzung der energetisch günstigeren geht eine Stabilisierung und die Bildung einer δ -Bindung zwischen den s-disn-Liganden einher. Aufgrund dieser Bindungsverhältnisse ist der antibindende Charakter der π^* -Orbitale geschwächt, was zu einer Lokalisierung der Doppelbindungen im s-disn-Liganden dieses Komplexes führt.

Die Reduktion von 1 mit Hydrazin ergibt das monomere Komplexanion $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{s-disn})_2]^{0-}$ 3, das mit dem großen Kation AsPh_4^+ gefällt werden kann; vom Salz $3 \cdot \text{AsPh}_4$ können Einkristalle gezüchtet werden. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse. Die Reduktion von 1 führte unter Bruch der Co-Co -Bindung zu einem quadratisch-planaren $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{s-disn})_2]^{0-}$ -Ion. Die Co-N -Bindungen sind mit 1.831(2) Å kurz im Vergleich zu denen in $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_8)(\text{CO})_6]$ (1.873 Å)^[6] sowie zu den M-N-Abständen in Komplexen mit delokalisierten Grundzuständen^[1,4,7]. Die C-C- und C-N-Abstände in den fünfgliedrigen Chelatingen in 3, $[\text{Co}(\text{CN})(\text{s-disn})_2]^{1+}$, $[\text{Ni}(\text{s-disn})_2]^{4+}$ und $[\text{Pt}(\text{s-disn})_2]^{7+}$ sind ein Indiz für die ausgeprägte Elektronendelokalisierung im s-disn-Liganden dieser Komplexe.

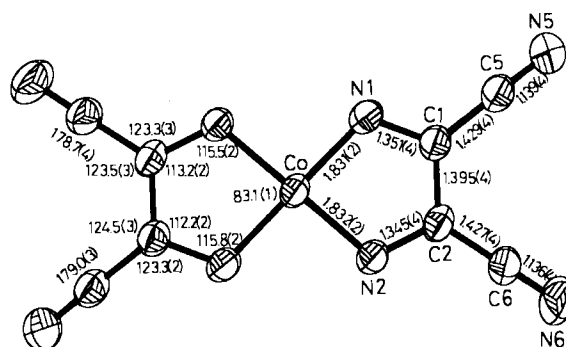


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung des Anions 3 mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit. $\text{C}2/c$, $a = 22.731(4)$, $b = 11.384(2)$, $c = 11.549(3)$ Å, $\beta = 93.23(2)^\circ$, $Z = 4$, 3188 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 193 Parameter, $R = 0.039$, $R_w = 0.046$.

Das Anion 3 läßt sich mit CH_3I zum Methylcobaltkomplex 4 umsetzen, der auch direkt aus dem Dimer 1 durch Reaktion mit $\text{CH}_3\text{NHNH}_2/\text{O}_2$ erhalten läßt.

Eingegangen am 27. September 1984 [Z 1014]

[*] Prof. Dr. S.-M. Peng, D.-S. Liaw, Prof. Dr. Y. Wang
Department of Chemistry, National Taiwan University
Taipei (Taiwan)

Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council (Taiwan), der Max-Planck-Gesellschaft und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für S.-M. P. (Sept. 1983–Aug. 1984)) unterstützt.

[1] S. Peng, Y. Wang, S. Wang, M. Chuang, Y. Page, E. Grabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 329.

- [2] G. L. Simon, A. W. Adamson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7654; L. D. Brown, K. N. Raymond, S. Z. Goldberg, *ibid.* **94** (1972) 7664.
 [3] F. A. Cotton, T. G. Duane, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1495.
 [4] S. Peng, Y. Wang, C. Chiang, *Acta Crystallogr. C* **40** (1984) 1541.
 [5] Wir verwenden den Begriff „ δ -Bindung“, da zwei Nodalebenen enthalten sind.
 [6] V. L. Goedken, S. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 914.
 [7] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 640.
 [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51151, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

„In-out“-isomere Großhöhlräume und ihre unterschiedliche Gastselektivität**

Von Joachim Franke und Fritz Vögtle*

Mehrseitig umgrenzte makrobicyclische Großhöhlräume (Ringliedernzahl um 30) sind bisher kaum bekannt^[1]. Die „allseitige“ Ummantelung organischer Gastmoleküle sollte wegen der besseren Abschirmung der hydrophoben Nische die Komplexstabilität und -selektivität erhöhen.

Wir berichten über Synthese und Eigenschaften zweier neuer sphärischer Wirtverbindungen **1** und **2** vom Speleand-Typ^[2], die sich bei gleicher chemischer Konstitution und somit ähnlichen chemischen Eigenschaften in Form und Größe ihrer Hohlräume unterscheiden. Die Wasserlöslichkeit wird durch Protonierung der sechs Amin-Stickstoffatome erreicht.

Die dreifach verketteten Triphenylethane^[3] **3** und **2** wurden nebeneinander aus **3** über **4–9** erhalten (Schema 1)^[4].

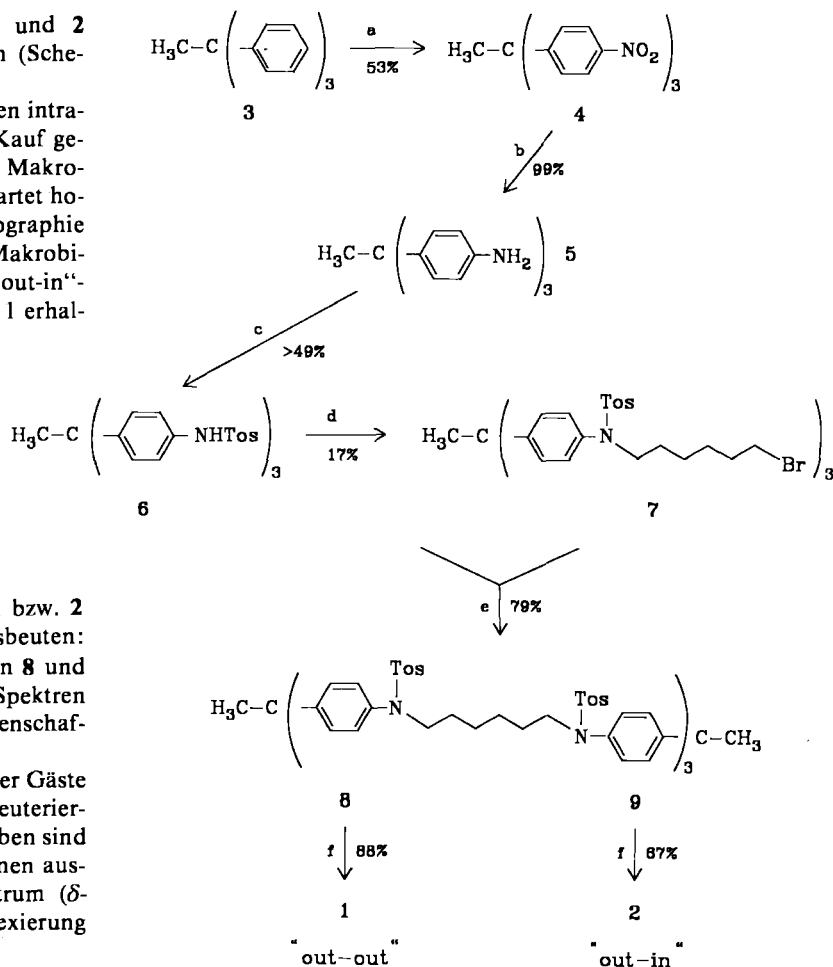
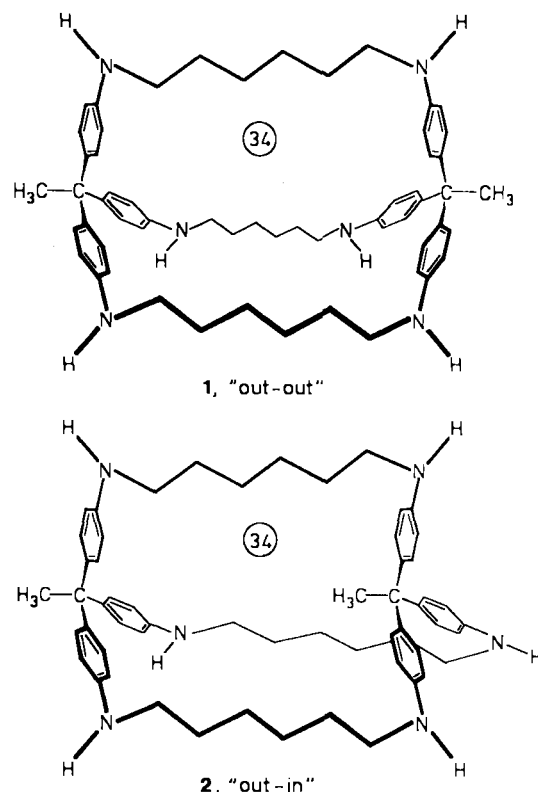
Während bei der Kettenverlängerung **6** \rightarrow **7** wegen intramolekularer Ringschlüsse ein Ausbeuteverlust in Kauf genommen werden mußte, gelang die entscheidende Makrocyclisierung von **6** mit **7** zu **8** und **9** in der unerwartet hohen Gesamtausbeute von 79%! Durch Chromatographie des Rohprodukts konnten die beiden isomeren Makrobicyclen, deren Struktur wir als „out-out“-**8** und „out-in“-Isomere **9** interpretieren, im Verhältnis von ca. 1:1 erhalten.

ten werden. Die Detosylierung von **8** bzw. **9** zu **1** bzw. **2** gelang mit HBr/Phenol in unterschiedlichen Ausbeuten: 88 bzw. 67%. Für die angegebene Zuordnung^[4] von **8** und **9** sowie **1** und **2** sprechen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie die unterschiedlichen Komplexeigenschaften.

Einige Ergebnisse der Komplexbildung potentieller Gäste mit den isomeren Wirtverbindungen **1** und **2** in deuterierter wäßriger Lösung gibt Tabelle 1 wieder. Angegeben sind jeweils die chemischen Verschiebungen der Protonen ausgewählter Gastverbindungen im ¹H-NMR-Spektrum (δ -Werte) und die Veränderungen bei der Komplexbildung ($\Delta\delta$ -Werte).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. J. Franke
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. Synthese der Wirtverbindungen **1** und **2**. a) HNO₃, b) H₂/Pt; c) TosCl; d) Br(CH₂)₆Br; e) K₂CO₃, Dimethylformamid (DMF), die angegebene Ausbeute bezieht sich auf **8** + **9**; Trennung von **8** und **9** durch Chromatographie an SiO₂; Gradientenelution mit Dichlormethan/Petrolether 40–60°C/Essigester 1:1:0,2 bis 1:1:2; f) HBr, Phenol.