

Die unterschiedlichen Reduktionspotentiale von 1 und 3 (Tabelle 2) haben jedoch zur Folge, daß im reduzierten gemischten Komplex **6d** $^{\ominus\ominus}$ das ungepaarte Elektron nahezu vollständig im π -System des Bipyrimidins lokalisiert ist (Abb. 1, A und B); die verbleibende, relativ hohe ESR-Linienbreite gegenüber dem besser aufgelösten Spektrum des Tetracarbonylmolybdän-Komplexradikals (Abb. 1, C) ergibt sich vermutlich durch eine Überlagerung zahlreicher kleiner, unaufgelöster Kopplungen mit den Protonen und ^{14}N -Kernen der 2,2'-Bipyridin-Liganden^[12].

Bemerkenswert für die Ruthenium(II)-Komplexe **6d,e** ist zweifellos ihre leichte Reduzierbarkeit (Tabelle 1 und 2); vergleichbare Effekte wurden sonst erst nach Verwendung von Liganden mit wesentlich größerem π -System erzielt^[2b]. Photochemische und photophysikalische Untersuchungen sollten daher Aufschluß über die Eignung dieser Komplexe als Photokatalysatoren liefern; in jedem Falle steht dem Komplexchemiker mit 4,4'-Bipyrimidin ein relativ kleiner, jedoch besonders π -acider α -Diimin-Ligand zur Verfügung.

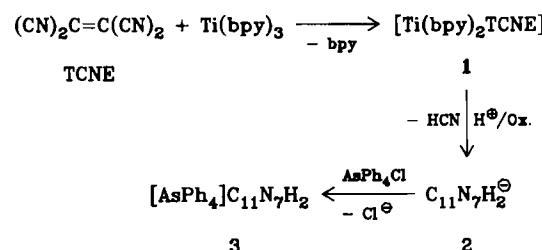
Eingegangen am 18. Januar,
ergänzt am 18. Februar 1985 [Z 1138]

- [1] a) W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 135; b) V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 1; K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 159; vgl. auch *Isr. J. Chem.* 22 (1982), Nr. 2.
- [2] a) M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thompson, J. L. Glasper, D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 1303; b) F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3335; D. P. Rillem, R. W. Callahan, K. B. Mack, *ibid.* 21 (1982) 2589, 3849; A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Nasielski-Hinkens, D. Maetens, D. Pauwels, J. Nasielski, *ibid.* 23 (1984) 377.
- [3] N. Kitamura, Y. Kawanishi, S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 103.
- [4] a) R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7128; b) *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2276; J. Gonzales-Velasco, I. Rubinstein, R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, A. J. Bard, *ibid.* 22 (1983) 822; c) R. J. Crutchley, N. Kress, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1170; d) D. P. Rillem, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1617; e) Y. Ohsawa, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 229.
- [5] E. V. Dose, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2660.
- [6] $h_{N(\text{Diimin})} = h_N = 0.5$; im gesamten Bereich $0 < h_{N(\text{Diimin})} < 1$ weist 3 das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) auf.
- [7] Über Versuche der Komplexierung mit Fe^{2+} wurde berichtet: J. J. Laferty, F. H. Case, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1591; ein Dimethylderivat verwenden Kitamura et al. [3].
- [8] W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.
- [9] a) F. Effenberger, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2260; b) **6a-c** wurden durch das schonende Verfahren der thermischen Umsetzung von photolytisch erzeugtem $\text{THF}-\text{M}(\text{CO})_5$ mit 3 in THF erhalten ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$); im Falle von **6a** und **6b** lief diese Reaktion bei Raumtemperatur ab, für **6c** erwies sich längeres Kochen als erforderlich. **6d** und **6e** wurden aus *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$ bzw. $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (DMSO: Dimethylsulfoxid) und 3 im Überschuß durch Erhitzen in Ethylenglycol hergestellt und anschließend in Wasser mit KPF_6 als Bis(hexafluorophosphat) gefällt. Alle Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie an Florisil oder Al_2O_3 (Rutheniumkomplexe) gereinigt (isolierte Ausbeuten 20–40%) und lieferten korrekte Elementaranalysen, IR (THF; $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): **6a**: 2000, 1910, 1900 sh, 1855; **6b**: 2010, 1910, 1900 sh, 1855; **6c**: 2000, 1900, 1895 sh, 1850. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6\text{Aceton}]$): **6a**: $\delta = 8.66$ (d, 2 H), 9.14 (d, 2 H), 9.81 (s, 2 H); **6b**: $\delta = 8.75$ (d, 2 H), 9.20 (d, 2 H), 9.74 (s, 2 H); **6c**: $\delta = 8.81$ (d, 2 H), 9.22 (d, 2 H), 9.86 (s, 2 H). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): **6d**: $\delta = 7.4$ (m, 4 H), 7.70 (d, 2 H), 7.80 (d, 2 H), 8.05 (d, 2 H), 8.11 (d, 2 H), 8.5 (m, 8 H), 9.06 (d, 2 H); **6e**: $\delta = 8.56$ (d, 6 H), 8.61 (s, 6 H), 9.11 (d, 6 H); c) Herstellung von **6f** aus 3 und 2 Äquivalenten $\text{THF}-\text{W}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur in THF, säulenchromatographische Reinigung, 15% Ausbeute. IR (THF; $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 2065, 1935, 1907. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.12$ (d, 2 H), 7.96 (d, 2 H), 8.87 (s, 2 H).
- [10] S. Ernst, W. Kaim, unveröffentlicht.
- [11] a) M. K. DeArmond, C. M. Carlin, *Coord. Chem. Rev.* 36 (1981) 325; b) D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3032, zit. Lit.
- [12] Vgl. W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789.

Synthese eines neuen stabilen Carbanions:
1,1,2-Tricyan-2-(3,4-dicyan-5-imino-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yliden)ethanid durch Reduktion von Tetracyanethylen mit Tris(2,2'-bipyridin)titan**

Von Giulia Dessy, Vincenzo Fares, Alberto Flamini* und Anna Maria Giuliani

Durch Reduktion von Tetracyanethylen (TCNE) und anschließendes Ansäuern bildet sich üblicherweise Tetracyanethan^[1]. In Gegenwart von $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ ^[2] erhielten wir jedoch ein anionisches Dihydropyrrol-Derivat **2**^[3], das als Salz **3** isoliert wurde (Schema 1). Abbildung 1 zeigt die Struktur des Anions. Trotz der hohen Standardabweichungen konnte das tautomere Pyrrolid ausgeschlossen werden. Dieser Befund wird durch die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[4] gestützt.



Schema 1.

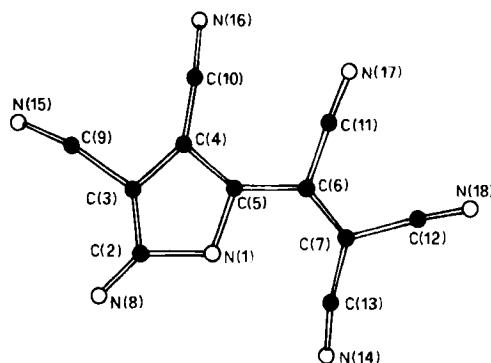


Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall von **3** (H-Atome nicht abgebildet). P_2/c ; $a = 9.435(4)$, $b = 13.655(7)$, $c = 24.487(13)$ Å, $\beta = 106.97(4)$ °, $R = 0.066$ (1382 Reflexe). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51272, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C3-C4 1.42(6), C4-C5 1.39(4), C5-N1 1.45(4), N1-C2 1.51(6), C2-C3 1.31(7), C2-N8 1.17(7), C5-C6 1.46(4), C6-C7 1.35(3); C2-C3-C4 128(4), C3-C4-C5 98(3), C4-C5-N1 109(3), C5-N1-C2 112(2), N1-C2-C3 93(4).

Um den Mechanismus der Reduktion von TCNE in Gegenwart von $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ zu klären, haben wir die einzelnen Schritte in Schema 1 untersucht (Abb. 2). Im ersten Schritt bildet sich das Zwischenprodukt **1** durch Austausch eines Bipyridinliganden durch TCNE, das dabei zu Tetracyanethandiid (TCNE $^{2\ominus}$) reduziert wird. $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ bewirkt demnach eine Zweielektronen-Reduktion von TCNE. Dies ist zusätzlich durch das magnetische Moment von Null und das IR-Spektrum von **1**^[5] gesichert (starke TCNE $^{2\ominus}$ -Banden bei 2160, 2095 und 1260 cm^{-1} ^[6]).

[*] Dr. A. Flamini, Dr. G. Dessy, Dr. V. Fares, Dr. A. M. Giuliani
Istituto di Teoria, Struttura Elettronica Composti di Coordinazione del C.N.R.

Area della Ricerca di Roma, P.B. 10,
I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria unterstützt. Wir danken Herrn M. Viola für die Zeichnungen.

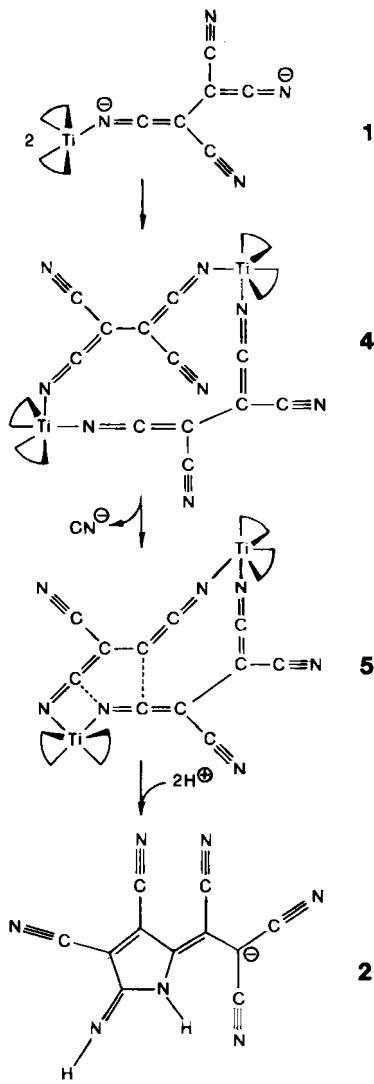
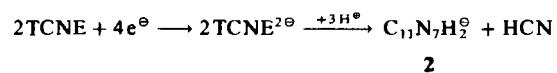


Abb. 2. Reaktionsschema zur Erklärung der Bindungsweise des Anions 2. Die Ladungen sind nur zum Teil markiert.

Diese koordinativ ungesättigte Spezies 1, die sich bei tiefer Temperatur bildet, kann durch Polymerisation oder Dimerisation stabilisiert werden. Dabei können sich mehrere Dimere bilden, z. B. 4 mit zwei TCNE²⁻-Brücken (*cis* und *trans* bezogen auf Titan). Wird 4 in einem zweiten Schritt gleichzeitig oxidiert und protoniert, so wird Blausäure freigesetzt^[7]; über den stabileren Komplex 5 bilden sich schließlich das Anion 2 und der polymere kationische Titan(IV)-Komplex $[\text{Ti}(\text{bpy})_2\text{O}]^{2n+}$.

Das Anion 2 entsteht somit durch Kondensation zweier TCNE-Moleküle:



Die Bildung von 2 wird durch Titan begünstigt, weil es TCNE²⁻ über ein Stickstoffatom binden kann. In der TCNE-Chemie scheint eine solche Reaktion außergewöhnlich zu sein; bisher ist nur ein ähnliches Beispiel bekannt^[8]. Im Komplex $[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{TCNE})]$, $\text{M} = \text{Rh, Ir}$, wird TCNE zu TCNE²⁻ reduziert und über ein Stickstoffatom an das Metall gebunden. Unter besonderen Bedingungen bildet sich ein Dimer, das durch Abspaltung zweier CN⁻-Gruppen in Hexacyanbutendiid übergeht.

Das im Eintopfverfahren erhaltene Salz 3 (40% Ausbeute) ist gegen Wasser und Sauerstoff beständig. Durch die fünf Cyangruppen dürfte das Salz gegenüber Donormolekülen als starker Elektronenacceptor wirken^[9].

Das Anion 2 oder die leicht erhältliche Säure $\text{C}_{11}\text{N}_7\text{H}_2$ kann mit dem Tetrathiafulvalen-Kation (TTF⁺) bzw. mit TTF zu neuen organischen Metallen kombiniert werden^[10]. Nach vorläufigen Untersuchungen entsteht durch Metathese von $\text{NaC}_{11}\text{N}_7\text{H}_2$ mit $[(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2]$ ^[11] ein neues Salz mit höchst interessanten elektrischen Eigenschaften.

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 11. Februar 1985 [Z 1119]

- [1] B. C. McKusick, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 27 (1965) 719.
- [2] Erste Synthese von $\text{Ti}(\text{bpy})_3$: S. Herzog, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 306 (1960) 159.
- [3] Arbeitsvorschrift: 0.32 g (2.5 mmol) TCNE wurden unter Rühren bei -80°C zu einer Suspension von 1.30 g (2.5 mmol) $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ in 50 mL Tetrahydrofuran gegeben (Schutzgas: N_2). Die schwarze Suspension wurde 4 h bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach erneut auf -80°C abgekühlt. Unter N_2 wurden 50 mL CH_3NO_2 unter Rühren eingespritzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei verminderter Druck abgezogen, der schwarz-violette Rückstand mit 200 mL Toluol gewaschen und der abfiltrierte Feststoff in 200 mL Aceton gelöst. Aus der filtrierten violetten Lösung fielen nach Zusatz von 1.05 g (2.5 mmol) AsPh_3Cl in 50 mL Wasser nach Einengen goldgelbe Mikrokristalle von 3 aus, die sich aus Aceton-Toluol umkristallisierten ließen (Ausbeute: 0.26 g, ca. 40%). 3 und das entsprechende Natriumsalz wurden durch UV-, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Cyclovoltammogramme charakterisiert. Die aus dem Natriumsalz durch Ansäuern (1 M H_2SO_4) und Extraktion mit Ether erhaltenen Säure ergab im Massenspektrum das Ion $\text{C}_{11}\text{N}_7\text{H}_2^+$ (*m/z* 233.048 \pm 0.003).
- [4] Das Signal bei $\delta = 67.8$, das C-7 zugeordnet wird (Zählung siehe Abb. 1), bestätigt die Existenz des Carbanions 2 mit hoher Ladungsdichte an diesem Atom; vgl. R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. D. Forsythe, D. A. McCowly, A. S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 926.
- [5] 1 ist bei Raumtemperatur nicht stabil; selbst unter N_2 verändert sich sein IR-Spektrum langsam.
- [6] O. W. Webster, W. Maheler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1962) 3678.
- [7] Die Chemie von reduziertem TCNE ist vor allem durch die leichte Eliminierung von Cyanid charakterisiert; O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2898.
- [8] W. Beck, R. Schlodder, K. H. Lechner, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) 303.
- [9] H. Meier, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 85.
- [10] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227; M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature (London)* 309 (1984) 119.
- [11] F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1962.

Umwandlung von $[(\text{CO})_5\text{W}_3\text{Sn}]$ in $[(\text{CO})_5\text{W}_3\text{Te}_2]$, eine Verbindung mit ungewöhnlich gebundenem Ditellur**

Von Olaf Scheidsteger, Gottfried Huttner*, Kurt Dehnicke und Jürgen Pebler

Kürzlich wurde der Komplex 1 synthetisiert, das erste Sn-Analogen^[1] zu der von Weiss et al.^[2] gefundenen Klasse von Komplexen mit trigonal-planar von Metallen koordinierten Elementen der 4. Hauptgruppe. Wir berichten hier über das Mößbauer-Spektrum von 1 sowie über seine Verwendung für die Synthese des Ditellurkomplexes 3, in dem eine Te₂-Einheit in neuartiger Koordination als $2\pi\text{-}4\sigma$ -Ligand stabilisiert ist.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. O. Scheidsteger
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz
Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.