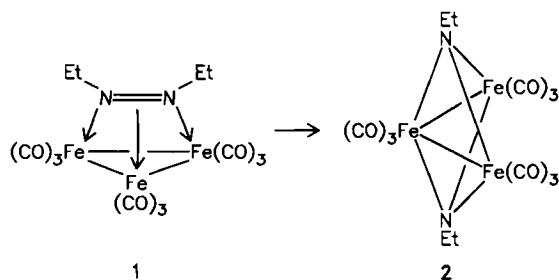


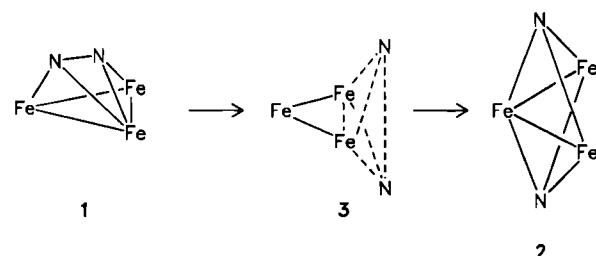
gewöhnlichen Reaktionen befähigt werden^[1]. Zu den einfachsten davon gehören die leichten, zum Teil sogar reversiblen, Knüpfungen und Spaltungen von C≡C- und C≡N-Bindungen in der Ligandensphäre^[2]. Zu dieser Thematik konnten wir bisher die Spaltung einer formalen P=P-Bindung und die oxidative Decarbonierung eines Acetylid-Liganden beisteuern^[3]. In Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang uns jetzt die Spaltung der formalen N=N-Bindung eines Azoalkans auf einem Cluster ohne Änderung der Gesamtzusammensetzung des Komplexes.

Das Studium der Azoalkan-verbrückten Triisenzuster wie **1** setzt eine ergiebige Synthese voraus, die wir in der Umsetzung von Azoethan mit dem labilen Komplex $[(CO)_3Fe(cyclo-C_8H_{14})_2]$ ^[4] fanden. Die Reaktivität von **1** wurde bei der Untersuchung seines thermischen Verhaltens sofort deutlich: Nach 11 h Erhitzen in Ligroin auf 120°C werden neben ca. 5% Zersetzungspunkt ca. 75% **2** als einzige neugebildete Verbindung erhalten, die sich von ca. 20% unumgesetztem **1** durch Chromatographie an Kieselgel trennen lässt. Beim Übergang von **1** nach **2** wandelt sich der Sechselektronen-Azoalkan-Ligand R_2N_2 in zwei Vierelektronen-Nitren-Liganden um. Da die Zahl der CO-Liganden hierbei gleich bleibt, muß zur Kompensation einer Metall-Metall-Bindung geöffnet werden: Aus dem Fe_3 -Dreieck in **1** wird die gewinkelte, offene Fe_3 -Anordnung in **2**, die typisch für $Fe_3(CO)_9$ -Komplexe mit zwei Vierelektronen- μ_3 -Liganden ist.



Das grüne **1** und das rote **2** sind durch Analysen und EI-Massenspektren belegt. Zu beiden Komplextypen gibt es auf anderen Wegen gewonnene Verbindungen, deren Molekülstrukturen bekannt sind^[5]. Die IR-Daten von **1** und **2** stellen die Beziehung dazu her; die NMR-Daten mit der Diastereotopie für die CH_2 -Gruppen in **1** und der Äquivalenz der Ethylgruppen in **2** stützen die Zuordnung^[6].

Für den Mechanismus der Umwandlung von **1** in **2** lassen sich die Argumente übernehmen, die *Shapley* und *Hoffmann*^[2] für die Umwandlung eines μ_3 - R_2C_2 -Liganden in zwei μ_3 -RC-Liganden entwickelt haben^[7]. Demnach dürfte der R_2N_2 -Ligand in **1** zunächst auf eine der nicht zur N-N-Bindung parallelen Kanten des Metalldreiecks gleiten. Über einen Übergangszustand wie **3** würden sich dann die neuen Fe-N-Bindungen synchron mit der Lösung der Fe-Fe- und N-N-Bindungen bilden. Gemäß unserer Erfahrung mit der leichten Fragmentierung von Clustergerüsten^[8] ist aber auch ein Verlauf über reaktive Bruchstücke nicht auszuschließen.



Spaltungen von N=N-Bindungen in Aziden, Azooverbindungen etc. bei Umsetzungen mit Carbonylmetallverbindungen sind nicht ungewöhnlich und führen zu einer Vielzahl von Produkttypen^[9]. Es ist naheliegend, in der **1**→**2**-Umwandlung den Elementarschritt solcher Reaktionen zu sehen. Weiterhin sollten der spontanen thermischen N-N-Spaltung in **1** analoge Spaltungen mit chemischen Reagenzien entsprechen. Wir erwarten deshalb, daß sich neben der von *Kisch*^[10] entwickelten Chemie im organischen Molekülteil von Eisenkomplexen cyclischer Azoalkane auch eine neue Derivatchemie am Stickstoff über Komplexe wie **1** und **2** und ihre zweikernigen Analoga erarbeiten läßt.

Eingegangen am 11. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 2. Februar 1987 [Z 2006]

- [1] M. Moskovits: *Metal Clusters*, Wiley, New York 1986; B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger: *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1986.
- [2] Vgl. A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619; E. Boyar, A. J. Deeming, S. E. Kabir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 577; K. P. C. Vollhardt, M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* 98 (1986) 919, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 929; D. Nuel, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 5; zit. Lit.
- [3] R. L. De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 283; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 5 (1986) 2388.
- [4] H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2027.
- [5] R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 570; H. Kisch, C. Krüger, A. Trautwein, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 205; W. Clegg, G. M. Sheldrick, D. Stalke, S. Bhaduri, H. K. Khwaja, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 2045.
- [6] IR (Hexan [cm^{-1}]): **1**: $\tilde{\nu}=2079$ sh, 2033 vs, 1992 s, 1978 sh, 1970 w; **2**: $\tilde{\nu}=2053$ s, 2036 s, 1999 vs, 1970 w, 1962 vw. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): **1**: $\delta=4.18$ und 3.21 ($J=14.0, 7.0$ Hz; CH_2), 1.60 ($J=7.0$ Hz, CH_3); **2**: $\delta=3.47$ ($J=7.5$ Hz; CH_2), 1.37 ($J=7.5$ Hz; CH_3).
- [7] Zu einer Modifikation dieser Argumente vgl. B. Eaton, J. M. O'Connor, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 394.
- [8] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [9] M. Dekker, G. Knox, *Chem. Commun.* 1967, 1243; M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1534; E. W. Abel, T. Blackmore, R. J. Whitley, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 941; P. Mastropasqua, A. Riemer, H. Kisch, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C 40; M. I. Bruce, M. G. Humphrey, O. B. Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekkink, *ibid.* 315 (1986) C 51.
- [10] R. Millini, H. Kisch, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 187 sowie vorhergehende Publikationen dieser Serie.

Aren-Komplexe mit schwachen Wechselwirkungen: Ein makrocyclischer Tris(aren)-Komplex von Gallium(I) mit η^{18} -Koordination**

Von Hubert Schmidbaur*, Rudolf Hager, Brigitte Huber und Gerhard Müller

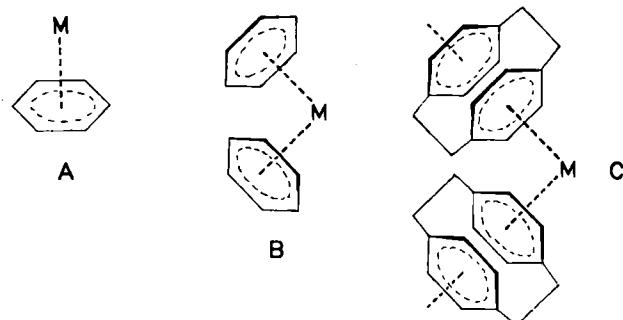
ns²-konfigurierte Metalle der Hauptgruppen des Periodensystems bilden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zentrisch η^6 -gebundene Komplexe, deren lange Kontaktabstände Metall-Ringzentrum aber relativ schwache Wechselwirkungen andeuten^[1–3]. Bei Gallium, Indium und Thallium existieren für die Oxidationsstufe +1 neben den 1:1- auch 1:2-Komplexe, in denen die Ringe zueinander geneigt angeordnet sind (A bzw. B). In Lösung ist für diese Bindungsart bei Verknüpfung der Arenliganden

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, R. Hager, Dipl.-Chem. B. Huber [*], Dr. G. Müller [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

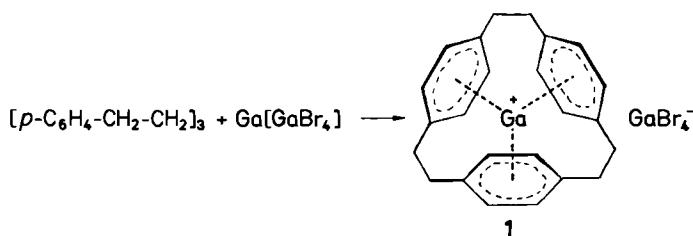
[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Firmen Hoechst AG, Siemens AG und Preussag AG gefördert. Für die Anfertigung der Titelbild-SCHAKAL-Zeichnung danken wir Herrn P. Kiprof.

durch den Entropieeffekt eine beträchtliche Stabilisierung zu erwarten^[1]. Optimale Verhältnisse und damit höchste Bildungstendenz und Stabilität sollten sich nach diesem Konzept bei doppelt aneinander fixierten Ringen ergeben, wie sie z.B. in den Cyclophanen vorliegen. Versuche zur Einlagerung von Ga^+ , In^+ oder Tl^+ in den Bereich zwischen den Benzolringen von [2.2]- und [3.3]Paracyclophänen^[1,4] und verwandten Naphthalinderivaten^[5] sind jedoch bisher fehlgeschlagen. Die Metallatome in den erhaltenen Addukten sind jeweils von außen an die Benzolringe der Cyclophane koordiniert. Immerhin findet sich aber die in B vorhandene zentrische η^6 -Koordination an gegeneinander geneigte Arenliganden unverändert wieder, wie C zeigt^[4].



Die Kenntnis der bevorzugten Kontaktabstände und der Koordinationsmodalitäten legte den Versuch nahe, das Kation Ga^+ zentrisch in den Innenraum von [2.2.2]Paracyclophan einzuführen. Diese neuartige Koordination gelingt im Experiment sogar überraschend leicht. Kristallines $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$, dessen Struktur kürzlich aufgeklärt werden konnte^[6], löst sich in Benzol als dimerer Tetraaren-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}\cdot\text{GaBr}_4]_2$ ^[7]. Solche Lösungen ergeben auf Zusatz des Cyclophans kristalline Niederschläge der analytischen Zusammensetzung des 1:1-Komplexes 1.



1 bildet farblose, kaum luftempfindliche Kristalle, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen nur wenig löslich sind und darin keine elektrische Leitfähigkeit zeigen, was einen ausgeprägten Ionenpaar-Charakter anzeigen.

Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab^[8], daß in 1 das Metallatom tatsächlich im Innern des Cyclophan-Makrocyclus untergebracht ist und zu allen drei Benzolringen eine gleichartige zentrische (η^6) Bindungsbeziehung unterhält (Abb. 1a). Das Galliumatom ist somit von den 18 Kohlenstoffatomen der Arene in engen Grenzen gleich weit entfernt. Die Abstände entsprechen früher gefundenen Richtwerten^[1]. Das Metall liegt allerdings nicht völlig in der Ebene, die durch die drei Ringzentren (D1, D2, D3) definiert wird, sondern ist davon 0.43 Å abgehoben. Bei Mitberücksichtigung der Lage des Anions wird unmittelbar klar, daß diese Verlagerung auf die Annäherung eines Bromatoms ($\text{Ga}2\text{-Br}2$ 3.388(2) Å) zurückzuführen ist.

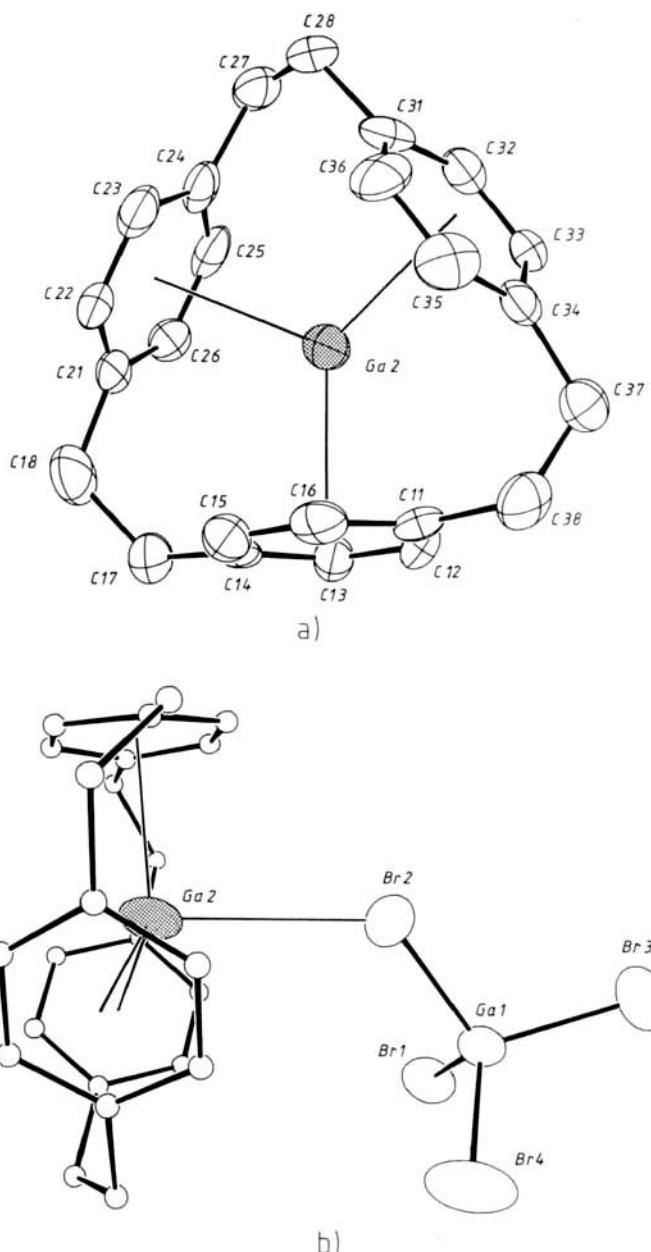


Abb. 1. a) Geometrie des Kations von 1 (ORTEP, thermische Ellipsoide 50%, ohne H-Atome). b) Seitenansicht von 1. Das Ga^+ -Atom $\text{Ga}2$ ist deutlich aus dem Zentrum des Cyclophans in Richtung auf das verbrückende Bromatom $\text{Br}2$ versetzt. Die drei Arenringe folgen dieser Versetzung durch leichte Drehung, wodurch die η^{18} -Koordination in guter Näherung beibehalten wird. Wichtigste Bindungsängen [Å] von 1: $\text{Ga}2\text{-C}11$ 2.972(9), $\text{Ga}2\text{-C}12$ 2.911(8), $\text{Ga}2\text{-C}13$ 2.925(9), $\text{Ga}2\text{-C}14$ 2.979(9), $\text{Ga}2\text{-C}15$ 3.072(9), $\text{Ga}2\text{-C}16$ 3.053(9), $\text{Ga}2\text{-C}21$ 3.028(9), $\text{Ga}2\text{-C}22$ 3.079(9), $\text{Ga}2\text{-C}23$ 3.048(9), $\text{Ga}2\text{-C}24$ 2.937(9), $\text{Ga}2\text{-C}25$ 2.913(9), $\text{Ga}2\text{-C}26$ 2.949(9), $\text{Ga}2\text{-C}31$ 2.994(9), $\text{Ga}2\text{-C}32$ 2.986(9), $\text{Ga}2\text{-C}33$ 2.953(8), $\text{Ga}2\text{-C}34$ 2.923(9), $\text{Ga}2\text{-C}35$ 3.001(1), $\text{Ga}2\text{-C}36$ 3.021(1), $\text{Ga}2\text{-D}1$ 2.64, $\text{Ga}2\text{-D}2$ 2.65, $\text{Ga}2\text{-D}3$ 2.64, $\text{Ga}1\text{-Br}1$ 2.333(1), $\text{Ga}1\text{-Br}2$ 2.319(2), $\text{Ga}1\text{-Br}3$ 2.313(2), $\text{Ga}1\text{-Br}4$ 2.305(2), $\text{Ga}2\text{-Br}2$ 3.388(2). - D1, D2, D3: Mittelpunkte der drei Arenringe mit C11-C16, C21-C26 bzw. C31-C36.

ren ist, die am Metall eine in Richtung Tetraeder verzerrte Koordinationsgeometrie induziert (Abb. 1b). In Lösung liegen vermutlich vergleichbare Ionenpaare vor (siehe oben). Ein Kalottenmodell des Kations macht die perfekte räumliche Anpassung von Cyclophanligand und Metall deutlich (Abb. 2).

1 ist der erste Metallkomplex mit drei zentrisch gebundenen neutralen Arenliganden. Das Zentralatom enthält somit in der ersten Koordinationssphäre nicht weniger als 19 Atome. Diese hohe Haptizität unterscheidet die Verbindung prinzipiell von dem analogen Silberkomplex

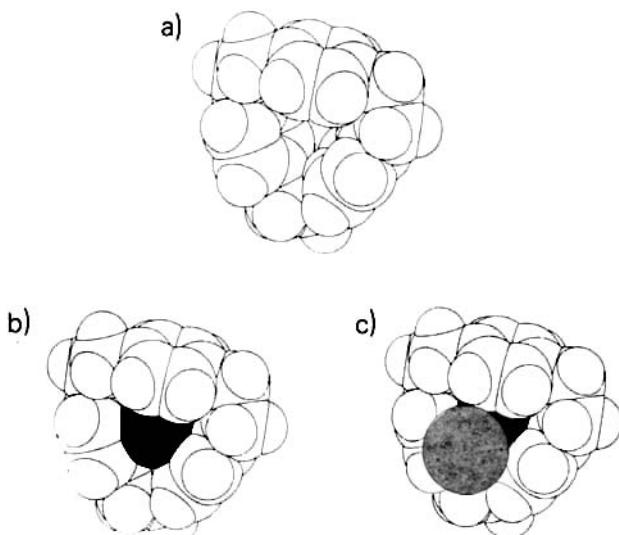


Abb. 2. Kalottenmodelle zum Verständnis von 1: a) Raumerfüllung von [2.2.2]Paracyclophan, b) mit eingeschlossenem Ga⁺ (schwarz), c) zusätzlich mit verbrückendem Br₂-Atom (grau). – Aus a) bis c) geht unmittelbar hervor, daß die azentrische Anordnung von Ga⁺ im Käfig durch die Dimension des Cyclophan-Innenraums und die Radien von Ga²⁺ und Br₂ verursacht wird. Ein weiterer Br-Kontakt auf der „Rückseite“ des Moleküls wird durch die resultierende Verkleinerung der Cyclophan-Öffnung erschwert.

- [3] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 757; W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *ibid.* 99 (1987) 68 bzw. 26 (1987) 74.
- [4] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1742.
- [5] W. Bublak, *Dissertation*, Technische Universität München 1987.
- [6] H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987), im Druck; W. Höhne, A. Simon, G. Gerlach, *ibid.* 42 (1987), im Druck.
- [7] M. Usos-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 346.
- [8] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, $T = 22^\circ\text{C}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.741(1)$, $b = 11.856(1)$, $c = 15.973(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.24(1)^\circ$, $V = 2602.2 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.969 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_K) = 81.6 \text{ cm}^{-1}$. 6162 gemessene Intensitäten, davon 5660 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.02$) und 2168 „beobachtet“ mit $I \geq 2.0 \sigma(I)$ (0-2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.637$, $+h$, $+k$, $+l$). Automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86); $R = 0.045$, $R_w = 0.030$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$, 271 Parameter, $\Delta\rho_{(\text{max}/\text{min})} = +0.78 / -0.68 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (SHELX-76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52324, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Cheautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1346. Wir danken Prof. Baret für Hinweise und Kommentare (1986).
- [10] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1089.
- [11] I. Tabushi, H. Yamada, Z. Yoshida, R. Oda, *Tetrahedron* 27 (1971) 4871.

[C₆H₄CH₂CH₂]₃·AgClO₄, in dem das Metall nicht vollständig in den Liganden eintritt, sondern am Rande des Hohlraums plaziert bleibt, wo es drei η²-Beziehungen zu den Arenringen eingehet^[9]. Diese Unterschiede finden sich auch bei den [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Komplexen von Ga⁺, In⁺, Ti⁺ einerseits und Cu⁺, Ag⁺ andererseits^[4, 10] sowie bei einfachen Arenaddukten der gleichen Elemente^[1, 2, 7]. In diesen Befunden kann eine Bestätigung dafür gesehen werden, daß eine Einstufung der hier und früher vorgestellten Organometallverbindungen nach einfachen Solvatations- oder van-der-Waals-Modellen nicht zutreffen kann, weil sich dadurch die klare η²-/η⁶-Differenzierung für d¹⁰- bzw. d¹⁰s²-Konfiguration nicht ohne Zusatzausnahmen erklären läßt. Erstaunlich ist hier insbesondere, daß die Arenkoordination in 1 so effizient ist, daß alle acht im Kristall von Ga₂Br₄ vorliegenden Ga⁺-kontakte zu Bromatomen^[6] bis auf einen aufgegeben werden. In allen anderen bisher strukturell untersuchten Fällen sind mehrere Anion-Kontakte erhalten^[11].

Arbeitsvorschrift

140 mg (0.305 mmol) Ga₂Br₄ werden in 10 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 100 mg (0.323 mmol) [2.2.2]Paracyclophan [11] in 3 mL Toluol versetzt. Dabei fällt 1 spontan als weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Umkristallisation aus 25 mL Benzol liefert 0.19 g reines Produkt (81% bezogen auf Ga₂Br₄), F_p = 176°C. Sehr vorsichtiges Abkühlen benzolischer Lösungen von 80 auf 20°C im Laufe von 100 h ergibt Einkristalle. – 1R (Nujol): $\tilde{\nu} = 1515, 1435, 812, 802, 584, 465, 275 (\nu\text{GaBr}) \text{ cm}^{-1}$. 1 zeigt in Benzol und Toluol bei 23°C keine mebbare elektrische Leitfähigkeit. Es liegen korrekte Elementaranalysen vor. ¹H-NMR-Spektren zeigen für die aus Löslichkeitsgründen sehr verdünnten Lösungen in Benzol oder Toluol scheinbar äquivalente CH₂- und CH-Protonen an. Vermutlich wird die Umgebung der Wasserstoffatome durch Austauschprozesse ausgeglichen. In polaren Medien tritt Umsolvatation unter Disproportionierung zu metallischem Gallium und Gallium(III) ein.

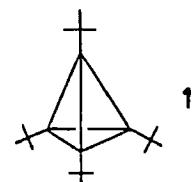
Eingegangen am 29. Januar,
ergänzte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 2077]

- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [2] S. H. Strauss, M. D. Noirot, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3850.

Gaseinschlußkristalle von Tetra-tert-butyltetrahedran und dessen Deformationsdichte**

Von Hermann Irngartinger*, Reiner Jahn, Günther Maier und Rolf Emrich

Nachdem wir die Struktur von Tetra-tert-butyltetrahedran 1 aufgeklärt hatten^[1], wollten wir durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung bei 103 K die Deformationsdichte in 1 nach der X-X-Methode^[2] bestimmen. Dabei fanden wir,



daß die bei 213 K gezüchteten, hexagonalen Kristalle Stickstoffmoleküle auf Gitterplätzen eingeschlossen hatten. Das zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel war vorher durch Einleiten eines Stickstoffstroms von gelöstem Sauerstoff befreit worden. Die Stickstoffmoleküle sind auf den Zentren der dreizähligen Drehinversionsachsen fehlgeordnet. Um für die Bestimmung der Deformationsdichte Fehlordnungseffekte zu vermeiden, züchteten wir bei 213 K Argon-Clathrate^[3]. Diese Gaseinschlußkristalle werden ausschließlich durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Bisher waren solche Clathrate nur in Kristallen mit Wasserstoffbrückenbindungen bekannt^[4]. In der hexagonal dichtesten Kugelpackung von 1 (Abb. 1) gibt es

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. R. Jahn
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1
Prof. Dr. G. Maier, Dr. R. Emrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

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