

Die spektroskopischen Daten von **1** sind eindeutig (Tabelle 1). Obwohl die Löslichkeit für eine Verbindung dieser Molekülgröße ($C_{41}H_{24}$) und hochsymmetrischen Molekülgestalt im Vergleich zu den niederen Centropolyindanen^[12-14] recht groß ist, liegt der Schmelzpunkt oberhalb der üblichen Meßgrenze (420°C). Das Massenspektrum zeigt erwartungsgemäß keine nennenswerte Fragmentierung des Molekülgerüsts. Die Entartung aller sechs Indan-Einheiten von **1** manifestiert sich in den NMR-Spektren: Das 1H -NMR-Spektrum besteht aus nur einem AA'BB'-System für alle zwölf *ortho*- und *meta*-ständigen H-Atome; das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur fünf Signale für die insgesamt 41 C-Atome. Das UV-Spektrum von **1** ähnelt erwartungsgemäß denen der benzoanellierten Centrottri- und -tetraquinane^[12-14] und gibt keine Hinweise auf ausgeprägte elektronische Wechselwirkungen zwischen den sechs aromatischen π -Systemen.

Arbeitsvorschrift

7: Zu einer Suspension von 736 mg (2.0 mmol) **6** in 50 mL wasserfreiem CCl_4 werden unter Rühren 8.0 mL einer 1 M Lösung von Br_2 in CCl_4 getropft. Nach Zugabe von 4.0 mL Lösung entsteht eine homogene Lösung, aus der bei weiterer Zugabe das Tetrabromid **7** ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird ca. 20 min mit einer Photolampe (500 W) bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des zitronengelben Rückstands aus Toluol erhält man 865 mg **7** (63%) in Form farbloser Nadeln ($F_p = 341^\circ C$).

1: Man löst 500 mg (0.73 mmol) **7** in 100 mL warmem, wasserfreiem Benzol und tropft im Laufe von 2 h bei $40^\circ C$ 10.0 mL einer benzolischen 0.10 M $AlBr_3$ -Lösung hinzu. Intermediär entsteht ein orangeroter Komplex, der nach vollständiger $AlBr_3$ -Zugabe wieder in Lösung geht. Anschließend wird 40 h unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und Umkristallisation des hellgelben Rohprodukts aus 20 mL Xylol erhält man 300 mg **1** (80%) in Form farbloser Nadeln.

Eingegangen am 5. Mai 1988 [Z 2742]

- [1] a) R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4503; b) L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *ibid.* 105 (1983) 5446.
- [2] a) W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 451; b) W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *ibid.* 99 (1987) 484 bzw. 26 (1987) 452.
- [3] L. A. Paquette, R. A. Snow, J. L. Muthard, T. Cynkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1600.
- [4] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4458.
- [5] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang-Baur-Verlag, München 1981, Kap. 4.6.3.
- [6] a) F. Harary in A. T. Balaban (Hrsg.): *Chemical Applications of Graph Theory*, Academic Press, London 1976, Kap. 2; b) A. T. Balaban, *ibid.*, Kap. 3; c) J. Simon in R. B. King, D. H. Rouvray (Hrsg.): *Graph Theory and Topology in Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 43.
- [7] W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 543.
- [8] a) H. E. Simmons III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 287; b) S. A. Benner, J. E. Maggio, H. E. Simmons III, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1581.
- [9] L. A. Paquette, M. Vazeux, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 291.
- [10] Beispiele für die seltene zentrische Verknüpfung fünf quartärer, tetrakoordinierter, jedoch nicht äquivalenter C-Atome: a) L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4311; b) G. Maier, S. Pfriem, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520; c) J. E. Maggio, H. E. Simmons III, J. K. Kouba, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1579.
- [11] Zu einer Diskussion ideal-tetraedrischer Koordination in Kohlenwasserstoffen siehe: a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, Kap. 6; b) [7].
- [12] a) D. Kuck, *Angew. Chem.* 96 (1984) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 508.
- [13] a) D. Kuck, B. Paisdor, H.-F. Grützmaier, *Chem. Ber.* 120 (1987) 589; b) B. Paisdor, H.-F. Grützmaier, D. Kuck, *ibid.* 121 (1988) 1307.
- [14] D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8107.
- [15] a) B. R. Venepalli, W. C. Agosta, *Chem. Rev.* 87 (1987) 399; b) K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 264.
- [16] **1** und **7** ergeben befriedigende Elementaranalysen.
- [17] 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.46$ (m, 8 H), 7.50 (m, 4 H), 7.95 (d, 7.3 Hz, 4 H). Auch bei $130^\circ C$ (Lösungsmittel $CDCl_3/CDCl_2$) ist im 1H -NMR-Spektrum von **7** keine Koaleszenz zu beobachten.

Synthese, Struktur und Reaktivität von $[Mn_2(\mu-H)_2(CO)_6(\mu-Ph_2PCH_2PPh_2)]^{*}$

Von Francisco J. Garcia Alonso, Manuel Garcia Sanz, Victor Riera*, Miguel Angel Ruiz, Antonio Tiripicchio* und Marisa Tiripicchio Camellini

Organoübergangsmetall-Verbindungen mit dem formal ungesättigten Strukturelement $M_2(\mu-H)_2$ ($M=M$) eignen sich zur Untersuchung von Reaktionen kleiner Moleküle mit Metallzentren, wie z.B. die Chemie von $[Os_3(\mu-H)_2(CO)_{10}]^{[1]}$ zeigt. Wir beschreiben hier Darstellung, Struktur und Reaktionsverhalten von $[Mn_2(\mu-H)_2(CO)_6(\mu-dppm)]$ **1** ($dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$). Mn-Analoga von **1** sind selten – $[Mn_2H_2(CO)_4(dppm)_2]^{[2]}$, $[Mn_2H_2(PPh_2)(CO)_6]^{[3]}$ und $[Mn_2H_2(CO)_6(tedip)]^{[4]}$ ($tedip = (EtO)_2PO(OEt)_2$) –, und über ihre Reaktivität ist wenig bekannt.

Reduktion von $[Mn_2Cl_2(CO)_6(dppm)]^{[5]}$ mit vier Äquivalenten $Li[HB(Et)_3]$ in THF bei $0^\circ C$ ergibt in 50–60% Ausbeute die rotviolette Verbindung **1**. Die Struktur von **1** im Kristall (Abb. 1)^[6] ist durch einen Mn-Mn-Abstand von 2.699(2) Å charakterisiert, was einer formal ungesättigten Struktur entspricht, wie sie aufgrund der Elektronenbilanz zu erwarten ist. Dementsprechend reagiert **1** unter milden Bedingungen mit einer Vielfalt kleiner Moleküle (siehe Schema 1).

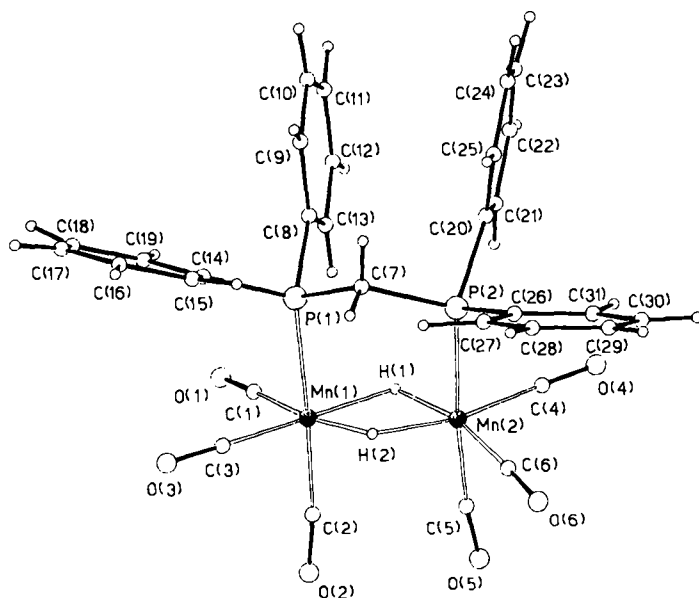


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von $[Mn_2(\mu-H)_2(CO)_6(\mu-dppm)]$ **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Mn1-Mn2 2.699(2), Mn1-P1 2.308(3), Mn2-P2 2.326(3), Mn1-C1 1.784(6), Mn1-C2 1.818(6), Mn1-C3 1.791(6), Mn2-C4 1.801(6), Mn2-C5 1.804(6), Mn2-C6 1.791(5), Mn1-H1 1.76(5), Mn2-H1 1.59(5), Mn1-H2 1.81(5), Mn2-H2 1.68(5); H1-Mn1-H2 71(2), H1-Mn2-H2 78(2), Mn1-H1-Mn2 107(3), Mn1-H2-Mn2 102(2).

Umsetzung mit *p*- MeC_6H_4SH ergibt unter H_2 -Eliminierung den μ -Hydrido, μ -thiolato-Komplex **2a**. Reaktionen von **1** mit *t*BuNC und MeCN führen unter intramolekula-

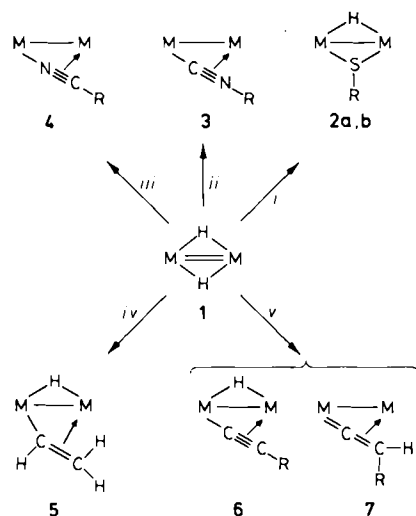
[*] Dr. V. Riera, Dr. F. J. Garcia Alonso, Dr. M. Garcia Sanz, Dr. M. A. Ruiz

Departamento de Química Organometálica, Universidad E-33071 Oviedo (Spanien)

Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università
Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del C.N.R.
Viale delle Scienze, 43 100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica und vom italienischen Ministero della Pubblica Istruzione gefördert.

rer H₂-Eliminierung zu den μ - σ , π -Isocyanido- **3** bzw. -Nitrilo-Verbindungen **4**. Mit elementarem Schwefel wird durch Insertion der μ -Mercapto-Komplex **2b** erhalten; er liegt in Lösung als Mischung zweier Isomere vor, die sich wahrscheinlich in der Orientierung des SH-Vektors relativ zur Mn₂S-Ebene unterscheiden (ober- oder unterhalb der Ebene).



Schema 1. i: **2a** (R = *p*-MeC₆H₄), 1 Äquiv. *p*-MeC₆H₄SH, Toluol, Raumtemperatur, 10 min; **2b** (R = H), 1 Äquiv. S₈, Toluol, Raumtemperatur, 5 min. ii: **3** (R = *t*Bu), 1 Äquiv. *t*BuNC, Toluol, Raumtemperatur, 5 min. iii: **4** (R = Me), MeCN im Überschuß, Toluol, Raumtemperatur, 2 h. iv: **5**, C₂H₂ im Überschuß, THF, Raumtemperatur, 4 h. v: **6** und **7** (R = *t*Bu), *t*BuC₂H im Überschuß, THF, 3 d.

Ebenso reagiert der Komplex **1** bei Raumtemperatur mit Alkinen RC₂H (R = H, Ph, *t*Bu), wobei Art der Produkte und ihre Anteile im Produktgemisch weitgehend vom Rest R abhängen; so führt für R = H Insertion in eine Mn-H-Bindung zum μ - σ , π -Vinylkomplex **5**, während für R = *t*Bu die μ - σ , π -Acetylidverbindung **6** als Hauptprodukt entsteht. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung haben **5** und **6** bei Raumtemperatur eine fluktuierende Struktur. Für R = *t*Bu wird als Nebenprodukt **7**^[7] erhalten, das nach einer Röntgenstrukturuntersuchung^[8] einen μ - σ , π -Vinyliden-Liganden enthält.

Eingegangen am 18. April,
veränderte Fassung am 20. Juni 1988 [Z 2708]

- [1] a) R. D. Adams, J. P. Selegue in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford 1982, S. 1032; b) K. Burgess, *Polyhedron* **3** (1984) 1175.
[2] H. C. Aspinall, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 838.
[3] K. Henrick, J. A. Iggo, M. J. Mays, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 209.
[4] V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1505.
[5] V. Riera, M. A. Ruiz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2617.
[6] Siemens-AED-Diffraktometer (MoK α ; 1: orthorhombisch, *Pbca*, Z = 8, *a* = 10.519(5), *b* = 19.220(7), *c* = 29.223(9) Å; *V* = 5908(4) Å³; *M_r* = 664.35, ρ_{calc} = 1.494 g cm⁻³; μ = 9.68 cm⁻¹; 3 < θ < 28°, 7902 Reflexe, 4634 beobachtet mit *I* > 2 σ (*I*), *R* = 0.0426, *R_w* = 0.0632. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[7] i: IR (Toluol, [cm⁻¹]): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2035 s, 2005 s, 1955 s, 1920 br, vs; ¹H-NMR (CDCl₃, *J* in Hz): δ = -17.5 (t, *J_{PH}* = 21, Mn(μ -H)₂Mn). **2a**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2035 s, 2005 s, 1954 m, 1935 sh, 1917 s; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -14.5 (t, *J_{PH}* = 21, Mn(μ -H)₂Mn). **2b**: IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2035 s, 2005 s, 1960 s, 1927 br, vs; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.8 (t, *J_{PH}* = 20, Mn(μ -SH)₂Mn, Hauptisomer), -2.3 (t, *J_{PH}* = 15, Mn(μ -SH)₂Mn, Nebenisomer), -15.3 (t, *J_{PH}* = 20, Mn(μ -H)₂Mn); ³¹P-

NMR (CH₂Cl₂): δ = 56.5 (s, Nebenisomer), 49.1 (s, Hauptisomer). **3**: IR (Toluol): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2028 vs, 1975 vs, 1953 s, 1912 vs, 1890 m; $\tilde{\nu}(\text{CN})$ = 1757 m, 1720 w; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 68.6 (d, *J_{PP}* = 80), 60.36 (d, *J_{PP}* = 80); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 232, 226.5, 223.7, 217.0, 213.5 (relative Intensitäten 1:2:2:1:1, CO und CNR). **4**: IR (Toluol): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2022 vs, 1968 vs, 1945 s, 1910 vs, 1887 m; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 56.2, 54.2 ([AB]-System, *J_{PP}* = 65); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, -60°C): δ = 231.5 (d, *J_{PC}* = 24, CO), 230.6 (d, *J_{PC}* = 28, CO), 227.1 (m, CO), 222.7 (m, CO), 216.4 (d, *J_{PC}* = 28, CO), 214.7 (d, *J_{PC}* = 38, CO), 157.2 (m, NCC₃H₃). **5**: IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2041 s, 2005 s, 1970 m, 1935 vs, 1920 s; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.8 (m, Mn-CH=CH₂), 5.0 (d, *J_{HH}* = 9), 4.6 (d, *J_{HH}* = 16, Mn-CH=CH₂), -17.1 (t, *J_{PH}* = 19, Mn(μ -H)₂Mn); ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 62.2 s; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.4 (Mn-CH=CH₂), 83.6 (Mn-CH=CH₂). **6**: IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2042 vs, 2012 s, 1961 s, 1943 s, 1931 vs, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ = 1975 sh, w; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -14.2 (t, *J_{PH}* = 21, Mn(μ -H)₂Mn); ³¹P-NMR (CDCl₃, -80°C): δ = 52.6 s; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 110.3 (t, *J_{PC}* = 18, Mn-C \equiv C-C(CH₃)₃), 107.2 (s, Mn-C \equiv C-C(CH₃)₃). **7**: IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2028 s, 1962 vs, 1910 s, 1890 m; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.55 (m, C=C(H)C(CH₃)₃); ³¹P-NMR (CDCl₃, -50°C): δ = 79.7 s, (CDCl₃, 25°C): δ = 79.7, 78.6 ([AB]-System, *J_{PP}* = 122); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 84.8 (C=C(H)C(CH₃)₃).

[8] F. J. Garcia Alonso, V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, unveröffentlicht.

Ein neuartiger Tris(azo)makrobicyclus – Synthese, Photochemie und Isomerentrennung**

Von Hans-Willi Losensky, Heinz Spelthann, Albert Ehlen,
Fritz Vögtle* und Joachim Bargon*

Die reversible Änderung physikalischer und chemischer Materialeigenschaften gewinnt auch auf dem Gebiet der Wirt/Gast-Chemie^[1] und der optischen Informationsspeicherung^[2] an Bedeutung.

Wir beschreiben hier erstmals die photochemisch reversibel schaltbaren Azomakrocyclen vom Typ 1–5 sowie die Makrobicyclen **6a**, **b**, in denen drei symmetrisch angeordnete Azobenzol-Baueinheiten verknüpft sind. Die Amin-Stickstoffatome dienen zur Erhöhung der Löslichkeit in polaren oder sauren Medien.

Die Monocyclen **1a** und **4a** mit Anilideneinheiten lassen sich aus den entsprechenden Bis(tosylamino)azobenzolen und 1,4-Dibrombutan herstellen. Die Benzylamide **2a** und **3a** sind aus Bis(brommethyl)azobenzolen und α,ω -Bis(tosylaminen) zugänglich^[3]. Die Cyclisierung von 3,3'-Bis(tosylamino)azobenzol mit 3,3'-Bis(brommethyl)azobenzol bzw. 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol schließlich liefert die Azoverbindungen **5a** und **6a**^[4].

Die von 3,3'-disubstituierten Azobenzolen abgeleiteten Makrocyclen **3a**, **4a** und **5a** fallen erwartungsgemäß in höheren Ausbeuten an als die entsprechenden 4,4'-Verbindungen **1a** und **2a**. Beim Makrobicyclus **6a** führt der Einsatz von Caesiumcarbonat anstelle von Kaliumcarbonat unter Verdünnungsbedingungen zu einer Erhöhung der Ausbeute von 4 auf 12% (Caesium-Effekt)^[5]. **6a** läßt sich damit in Gramm-Mengen aus einfach zugänglichem Ausgangsmaterial erhalten.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. H.-W. Losensky
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. J. Bargon, Dr. H. Spelthann, A. Ehlen
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelestraße 12, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. J. Heyer (Universität Bonn) für HPLC-Trennungen, Herrn W. Schmölter (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) und Herrn Dr. M. Przybylski (Universität Mainz) für Massenspektren, Herrn Dr. T. Ueno (Hitachi Research Laboratories, Tokyo) und Herrn A. Mirza (Universität Bonn) für hilfreiche Diskussionen, Herrn Prof. Dr. H. Rau (Universität Stuttgart-Hohenheim) für eine Präparations-Vorschrift sowie Herrn Prof. Dr. H.-J. Schneider (Technische Universität München) für zeitaufgelöste spektroskopische Messungen.