

- [8] a) Die angekündigte Strukturuntersuchung vom Tetrathiafulvalen-Dikation (B. A. Scott, S. J. La Placa, J. B. Torrance, B. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6631) konnte nicht gefunden werden. b) Das Tetra(*p*-methoxyphenyl)ethen-Dikation (vgl. hierzu G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbocation Ions*, Vol. 5, Wiley Interscience, New York 1976, S. 2445 und zit. Lit.) hat jedoch einen kürzeren CC-Abstand (143 pm) und Winkelsummen um die Ethen-Kohlenstoffatome von nur 350°, c) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023.
- [9] Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613, zit. Lit.

Tetraphenylethen-dinatrium: Die Bandstruktur der durch CC-Einfachbindung verknüpften, gegeneinander verdrehten (H₅C₆)₂C[⊖]-Carbanionen**

Von Hans Bock*, Klaus Ruppert und Dieter Fenske*

Professor Jack D. Dunitz gewidmet

Zunehmende Meisterung diffiziler Reaktionsbedingungen erlaubt „ein präparatives Arbeiten in immer flacheren

Potentialmulden“^[12] – beispielsweise bei der Darstellung luft-, temperatur- und lichtempfindlicher organischer Verbindungen von Alkalimetallen, deren komplexe Festkörperstrukturen^[1b, 3] auch nach längerem Betrachten oft einen eher „märchenhaften“, d. h. sich der üblichen Bindungsdiskussion mit formalen Ladungen entziehenden Eindruck hinterlassen. Bei unseren Untersuchungen^[1a, 4] über Dikation- und Dianion-Salze des einfachsten Kohlenwasserstoffs mit einer π -Bindung, H₂C=CH₂, haben wir Tetraphenylethen in Diethylether unter Argon und aprotischen Bedingungen ($c_{H^{\oplus}} < 1$ ppm) bei Raumtemperatur mit einem durch Vakuumdestillation erzeugten Natrium-Spiegel umgesetzt und nach 24 h UV-kontrollierter Reaktion aus der dunkelroten Lösung grüne, metallisch glänzende Kristalle^[5] mit einer Bandstruktur^[6] (Abb. 1) erhalten.

Eine Diskussion der delikat ausbalancierten Elektronenverteilung entlang eines Tetraphenylethen-dinatrium-Bandes beginnt zweckmäßig mit den organischen Kettengliedern (Abb. 2). Die Zweifach-Reduktion verändert die Struktur von Tetraphenylethen^[7] wie folgt: Die (H₅C₆)₂C-Molekülhälften verdrehen sich 56° gegeneinander und die CC-Doppelbindung wird um 13 pm (!) zur CC-Einfachbindung ver-

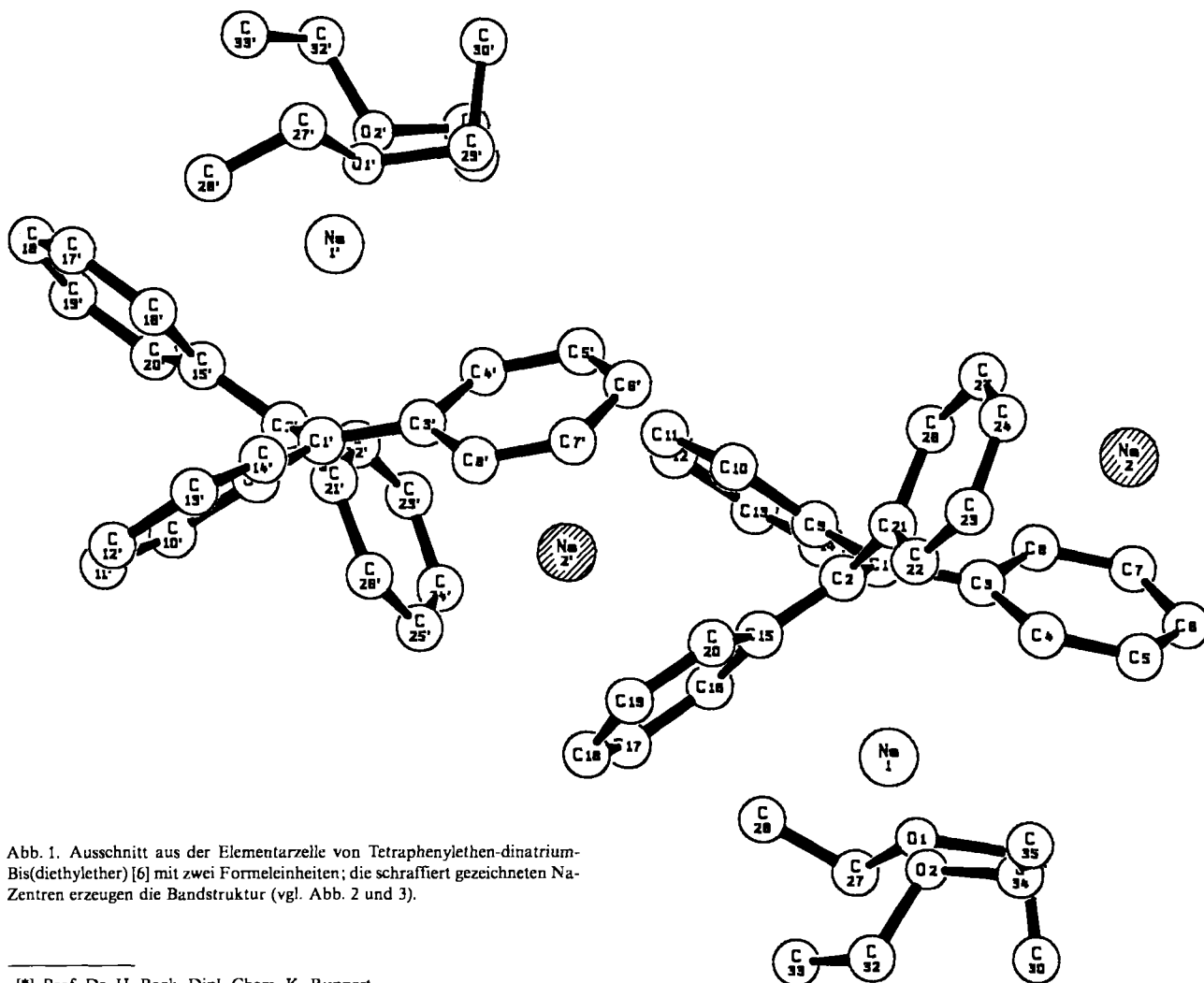


Abb. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle von Tetraphenylethen-dinatrium-Bis(diethylether) [6] mit zwei Formeleinheiten; die schraffiert gezeichneten Na-Zentren erzeugen die Bandstruktur (vgl. Abb. 2 und 3).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

[**] Strukturen gestörter π -Systeme, 3. Mitteilung, sowie Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 2. bzw. 13. Mitteilung: [1 a].

längert, während sich die C-C₆H₅-Abstände um 3 bis 6 pm verkürzen und die Verdrehung der Phenylringe aus den Ebenen C1-C3-C9 und C2-C15-C21 auf 10°–40° sinkt. Die gleichzeitige Öffnung der Ethen-Außenwinkel C15-C2-C21 von 114° auf 122° belegt weiterhin, daß die sterische Überfüllung von Tetraphenylethen^[7] in seinem Dianion verringert

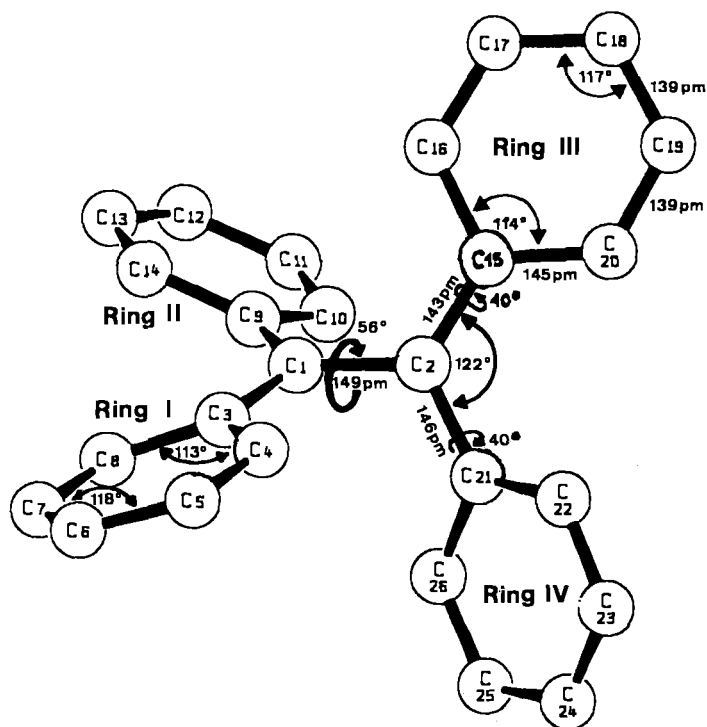


Abb. 2. Kohlenstoffgerüst des zweifach reduzierten Tetraphenylethens.

ist und die Strukturänderungen daher überwiegend elektronisch bedingt sind^[8]. Geometrie-teiloptimierte MNDO-Berechnungen^[4] legen nahe, daß je etwa 1/3 der negativen Ladungen an den zentralen Kohlenstoffzentren C1 und C2 und etwa 1/3 in jedem der vier Phenylringe verteilt sind. Deren negative Ladung führt zu beträchtlicher Verzerrung der ebenen C_6 -Gerüste insbesondere der Na-koordinierenden Phenylringe I und III: So beträgt der *ipso*-Winkel an C3 des deutlich gestreckten Ringes I nur noch 113°^[9], und im ebenfalls elongierten Ring III differieren die CC-Bindungsängen um 6 pm.

Das durch zwei Diethylether-Moleküle solvatisierte Na^+ -Ion (Abb. 1: Na1) ist achtfach koordiniert (Abb. 3 oben). Seine „Zickzack“-Koordinationsphäre erstreckt sich von der π -Bindung C4-C3 des Phenylringes I über die negativ geladenen, trigonal-planaren Kohlenstoffatome C1 und C2

zur π -Bindung C15-C16 des Phenylringes III. Vergleichbare Substrukturen mit Metall(ion)-Kontaktstellen zu verschiedenenartigen Molekülteilen finden sich bei zahlreichen alkalimetallorganischen Verbindungen^[3]. Außergewöhnlich ist dagegen die sandwichartige Komplexierung des vermutlich ersten solvtfrei aufgefundenen^[3] Na-Zentrums zwischen jeweils zwei $\{[(H_5C_6)_2C-C(C_6H_5)_2]^{2-} Na^+ (OR)_2\}^{2-}$ -Einheiten (Abb. 1: Na2, schraffiert), welches die Bandstruktur vermittelt (Abb. 3 unten). Das Na2-Atom ist hexahapto an den Phenylring III gebunden, welcher auf seiner Rückseite an den Zentren C15 und C16 bereits mit Na1 koordiniert ist, und „allylartig“ an den Phenylring I (C3', C4' und C5') der nächsten Tetraphenylethen-Einheit, auf dessen Rückseite ebenfalls das zugehörige Na1' an C3' und C4' koordiniert ist. Weitere Kontaktstellen bilden C26 des Ringes IV und in größerer Entfernung C6', C7' und C8' des Ringes III, so daß insgesamt – je nach Abstandsbegrenzung – eine Na2-Koordi-

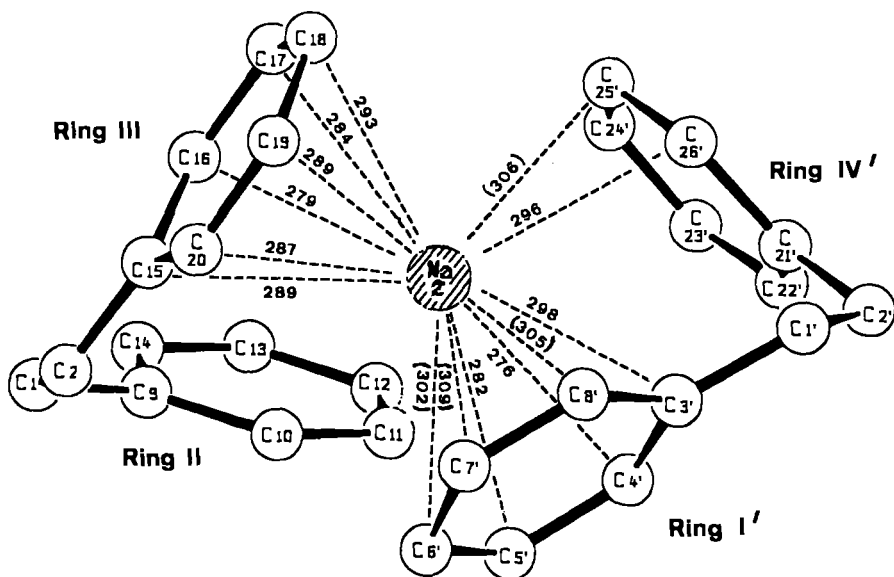
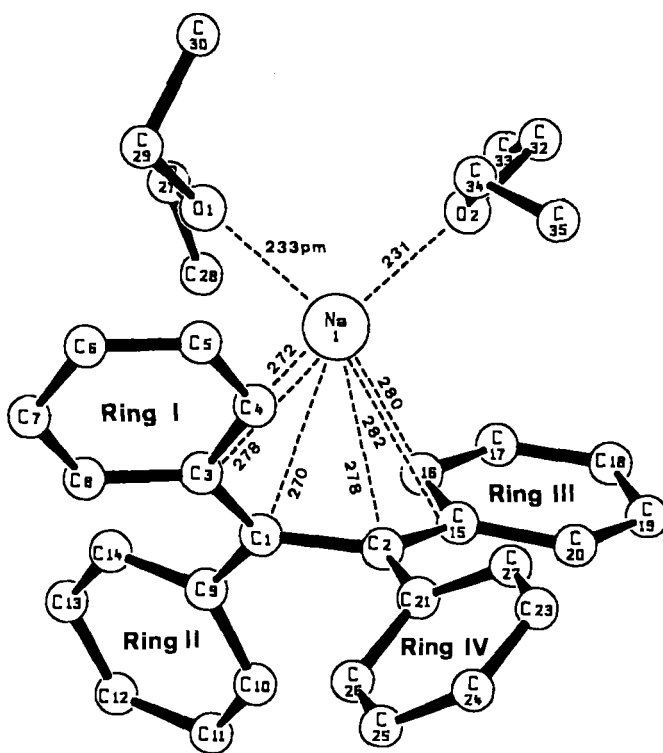


Abb. 3. Koordinationsverhältnisse an den beiden Na-Zentren.

nationszahl zwischen 10 und 14 resultiert. Hinzuweisen ist darauf, daß die beidseitig Na-komplexierenden Phenylringe I und III die geringsten Verdrillungswinkel gegenüber den Molekülhalbebenen (vgl. Abb. 2: C2-C1-C3-C4 14° und C1-C2-C15-C16 10°) und zwischen den C-Zentren mit beidseitigem Na-C-Kontakt die jeweils längsten CC-Abstände zeigen.

Zur ungewöhnlichen „Sandwich“-Koordination von Na2 konnten folgende Parallelen gefunden werden: Lithium-7bH-indeno-[1,2,3-*j*]fluorenid enthält zwischen zwei, mit einem Abstand 386 pm koaxial übereinander liegenden Phenylring-Paaren jeweils ein Lithium-Ion dodecahaptogebettet^[10a]. In Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenyl)propenid-Diethylether ist die Li-di(η⁶-phenyl)-Sandwichstruktur zwischen zwei verschiedenen Moleküleinheiten wegen der zusätzlichen R₂O-Solvatation um 56° aufgeklappt^[10b]. Im Gegensatz hierzu bevorzugt in (H₅C₆)₃CNa·TMEDA (TMEDA = Tetramethylethyldiamin), welches ebenfalls eine Bandstruktur aufweist^[10c], das Na-Zentrum eine relative kurze Bindung (264 pm) zum zentralen Carbanion-Kohlenstoffzentrum gegenüber einer polyhaptogebundenen Koordination an die Phenylgruppen.

In den aus Tetraphenylethen in Diethylether durch Reduktion mit einem Natrium-Spiegel entstehenden Kristallen sind die negativen Ladungen teils in den durch eine CC-Einfachbindung verknüpften und gegeneinander verdrillten Diphenylcarbanion-Molekülhälften und – bedingt durch die Sandwich-Komplexierung von Na2 – teils in den eindimensionalen Bändern delokalisiert, welche durch die abwechselnd „links-rechts“-angeordneten [⊖]Na(OR)₂-Gegenionen voneinander getrennt werden. Zur unerwarteten Bildung dieser Festkörperstruktur passen folgende Befunde: Das bei Einelektronentransfer entstehende Tetraphenylethen-Radikalanion M[⊖] bildet in etherischer Lösung wegen seiner, dem sterisch überfüllten Neutramolekül M ähnlichen Struktur^[11a] nur „solvens-getrennte“ Radikationenpaare, z. B. (M[⊖]_{solv}...Na[⊕]_{solv})^[11a] und disproportioniert daher insbesondere in etherischen Lösungsmitteln bevorzugt nach 2M[⊖] → M + M^{2⊖} zum Dianion^[11b], welches infolge beträchtlicher Strukturänderungen^[11a] als Kontakt-Ionenpaar [M^{2⊖}Na[⊕]]^{(2-*n*)⊖} (*n* ≤ 2) stabilisiert werden kann^[11a]. Möglicherweise kristallisiert dieses unter den gewählten Reaktionsbedingungen – wie z. B. das dimere [Fluorenon[⊖]Na[⊕](DME)₂]₂^[11b] (DME = Dimethoxyethan) – in der hier beschriebenen Bandstruktur.

Eingegangen am 19. Mai 1989 [Z 3349]

- [1] a) H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), Nr. 12; b) vgl. auch H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *ibid.* 100 (1988) 1125 bzw. 27 (1988) 1067 sowie jeweils zit. Lit.
- [2] Diskussionsbemerkung von J. D. Dunitz, Zürich, anlässlich eines Vortrags an der Universität Frankfurt am 9. Januar 1989.
- [3] Vgl. die Zusammenfassungen über Strukturen Li-organischer Verbindungen (W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353) sowie Organometallverbindungen höherer Alkalimetalle (C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* 27 (1987) 169).
- [4] K. Ruppert, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1989. Geometrieoptimierte MNDO-Näherungsrechnungen unter Vernachlässigung von Gegenkationen sagen für das bisher auch in der Gasphase nicht nachgewiesene Ethen-Dianion C₂H₄^{2⊖} folgende Daten voraus: Δ*E* ≈ 10 eV, ω = 90°, *d*_{CC} ≈ 140 pm (für Li₂C₂H₄ vgl. A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4996). Für das Tetraphenylethen-Dianion wird mit einer durch die Kristallstruktur-Daten (Ausnahme: hexagonale C₆-Ringe) vorgegebenen Startgeometrie begonnen. Nach MNDO-Teiloptimierung mit *d*_{CC} ≈ 150 pm sowie ω ≈ 56° werden Bindungslängen *d*_{C-Phenyl} ≈ 145 pm und Phenyl-Verdrillungswinkel ω(Phenyl) ≈ 35° erhalten. Die MNDO-Ladungsverteilungen betragen: C1=C2 = -0.29, *C*_{ortho}^{ortho} = -0.13, *C*_{para}^{para} = -0.21. Rechnungen mit Kationen-simulierenden „sparkles“ konvergieren nicht; vgl. [8].

- [5] Vgl. [2]. Vakuumdestillation von 70 mg (3 mmol) Na in einer Schlenk-Falle unter Ar liefert einen Natrium-Spiegel, der mit 505 mg (1.5 mmol) Tetraphenylethen in 30 mL wasserfreiem Diethylether unter Ar bei Raumtemperatur in 24 h zu einer dunkelroten Lösung abreagiert. ESR- und Elektronen-Spektren (*ν*_m = 21 000 cm⁻¹) liefern keinen Hinweis auf das z. B. in blauen Dimethoxyethan-Lösungen (*ν*_m = 15 400 cm⁻¹) vorliegende Radikalanion als Zwischenprodukt. Es scheiden sich grüne, metallisch glänzende und extrem luftempfindliche Kristalle ab, die im N₂-Strom gehandhabt werden müssen.
- [6] Kristallstrukturanalyse: C₂₆H₂₀Na₂ · 2O(C₂H₅)₂, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *Z* = 4, Gitterkonstanten (210 K): *a* = 997.8(5), *b* = 1545.4(9), *c* = 2025.1(10) pm, β = 100.59°(4), *V* = 3069.5 × 10⁶ pm³. μ(MoKα) = 0.63 cm⁻¹, Siemens-AED-2-Diffraktometer, 3° < 2θ < 52°, 6199 Reflexe, davon 2932 unabhängige mit *I* > 2σ(*I*). Direkte Methoden, Na-, O- und C-Lagen anisotrop, gefundene H-Lagen isotrop verfeinert; *R* = 0.099, *R*_w = 0.102. Der unbefriedigend hohe *R*-Wert ist durch Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl bedingt; für die Zerfallskorrektur wurde näherungsweise eine lineare Beziehung angenommen. Abweichungen der Strukturparameter in den Abbildungen 1–4: ±1.5 pm und +0.8°; Winkelsummen aller C₆-Ringe 720 ± 0.5°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54166, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. Hoekstra, A. Vos, *Acta Crystallogr.* B31 (1975) 1722. Ausgewählte Strukturparameter: C1-C2 136 pm, C3-C1-C2-C15 8.4°, C15-C2-C21 114.5°, C-C₆H₅ 150 pm, C1-C2-C₆H₅ 43–57°, Winkelsumme aller C₆-Ringe 720°. Hingewiesen sei auf die Struktur des durch Deprotonierung aus Bifluoren hergestellten Dianions (M. Walczack, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 97(1975) 313), welches eine von 139 pm auf 149 pm aufgeweitete CC-Bindung und einen Diederwinkel ω(C₂C-CC₂) = 48° aufweist. Im „kontaktfreien“ Dianion von Tetracyanethen (D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3656) ist die zentrale CC-Bindung 149 pm lang, und der Diederwinkel beträgt 87°. Etwa zeitgleich mit dem Einreichen der vorliegenden Arbeit ist die Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylsilyl)ethen-dilithiums veröffentlicht worden (A. Sekiguchi, T. Nakaniishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3748), in dem der Diederwinkel (ω = 34°) gegenüber dem der sterisch „überfüllten“ Neutralverbindung (ω = 30°) nur geringfügig geändert ist.
- [8] Vgl. M. A. Fox, D. A. Shultz, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4386, zit. Lit. Die MO-Berechnungen, nach denen ein planares Dianion etwa 40 kJ mol⁻¹ stabiler als mit orthogonalen (H₅C₆)₂C-Molekülhälften sein sollte, vernachlässigen den Einfluß der Gegenionen (vgl. auch [2] und D. A. Shultz, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6311).
- [9] Zur Substituentenabhängigkeit der *ipso*-Winkel in Benzol-Derivaten vgl.: T. Maezke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 624, zit. Lit.; dort wird für tBu₃C₆H₂Li·TMPN (TMPN = *N,N,N',N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamin) ein Winkel von 109° angegeben. Vgl. auch: U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* 100 (1988) 573, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 583; dort wird für [Li(C₆H₅)₄ · (Na · TMEDA)]₃ einen *ipso*-Winkel von 111° angegeben.
- [10] a) B. Bladauski, H. Dietrich, H. J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* 89 (1977) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 474; b) D. Bladauski, D. Rewicki, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3920. c) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 273; vgl. hierzu auch [3].
- [11] Vgl. [8] und zit. Lit.; insbesondere a) R. C. Roberts, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5542; b) J. F. Garst, *ibid.* 93 (1972) 6312 und jeweils zit. Lit.

Chiralität und Isomerie zweikerniger Eisenkomplexe mit Schwefelliganden: [Fe(CO)(μ-S₄)₂], ein Komplex mit Modellcharakter für Oxidoreduktasen**

Von Dieter Sellmann*, Robert Weiß und Falk Knoch

Eisenatome in einer Koordinationssphäre von Schwefel-
atomen bilden die aktiven Zentren zahlreicher Oxidoreduk-
tasen, z. B. von Nitrogenasen und Hydrogenasen. Über die

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. R. Weiß, Dr. F. Knoch
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] (S₄)^{2⊖} = 2,2'-(Ethylendithio)dibenzolthiolat. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 50. Mitteilung: D. Sellmann, O. Käßler, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch.*, im Druck.