

zu den Produkten weiterreagieren<sup>[17]</sup>. Untersuchungen zur detaillierten mechanistischen Aufklärung und zur Anwendungsbreite dieser neuartigen Umpolungsreaktion von Ketonen, insbesondere im Vergleich mit literaturbekannten Methoden<sup>[18]</sup>, sind bereits in Gang.

Eingegangen am 11. Mai 1990 [Z 3950]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122-84-9; 2<sup>18</sup>, 24964-91-8; 3, 21165-40-2; 4, 28277-57-8; 5, 7074-12-6; 6, 104741-73-3; 7, 77525-91-8; 9<sup>18</sup>, 65644-87-3; 10<sup>18</sup>, 58047-17-9; 11, 37087-68-6; 12, 128973-49-9.

- [1] N. Heinrich, F. Louage, C. Lifshitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8183; N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *ibid.* **108** (1986) 593; W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *ibid.* **101** (1979) 5540.
- [2] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1591; *ibid.* **104** (1982) 2648.
- [3] J. Toullec, *Adv. Phys. Org. Chem.* **18** (1982) 1; F. Turecek, L. Brabec, J. Korvala, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7984.
- [4] M. Schmittel, U. Baumann, *Angew. Chem.* **102** (1990) 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 541.
- [5] J. R. Keefe, A. J. Kresge, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8201.
- [6] Die angegebenen Oxidationspotentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE); sie wurden in Acetonitril (100 mV s<sup>-1</sup>) bestimmt: 2–3 mM 1 oder 5, 0.1 M Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat, Ferrocen als Referenz.
- [7] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **113** (1980) 577.
- [8] Die Oxidationspotentiale  $\beta,\beta$ -dimethylsubstituierter Enole [4] liegen um ca. 1 V unter denen der tautomeren Ketone. Unter der Annahme gleicher Oxidationspotentiendifferenzen für 1 in Enol- und Ketoform sollte  $E_p$ (Enol) weit unter 1 V (SCE) liegen.
- [9] Eine 30 mM Lösung des Ketons in Acetonitril/Methanol 9:1 wird bei Raumtemperatur mit 200 Mol-% 2<sup>18</sup> so lange gerührt, bis die blaue Farbe des Ammoniumsalzes verschwindet. Die Produkte wurden spektroskopisch und durch Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.
- [10] C. L. Wong, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5593.
- [11] E. Baciocchi, A. Dalla Cort, L. Eberson, L. Mandolini, C. Rol, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4544; C. J. Schlesener, J. K. Kochi, *ibid.* **49** (1984) 3142; L. Eberson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3192; E. Baciocchi, C. Rol, G. V. Sebastiani, B. Serena, *Gazz. Chim. Ital.* **113** (1983) 853.
- [12] Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Reaktionszeit bis zum Farbumschlag von Blau (Farbe von 2<sup>18</sup>) nach Braun bestimmt.
- [13] Zugabe von 200 Mol-% Trifluormethansulfonsäure zum Reaktionsansatz liefert nach 10 min 3 in 78%.
- [14] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **142** (1987) 1.
- [15] Die geringe Umsetzung von 5 bei Oxidation mit 10<sup>18</sup> ist eine Folge der schnellen Reaktion von 10<sup>18</sup> mit dem Lösungsmittelgemisch. Zudem konnte durch ein Konkurrenzexperiment gezeigt werden, daß bei Verwendung von 10<sup>18</sup> als Oxidationsmittel 6 nicht schneller als 5 umgesetzt wird.
- [16] M. Gaudry, A. Marquet, *Tetrahedron* **26** (1970) 5617.
- [17] Auch hier können mehrere plausible Reaktionshypothesen formuliert werden (z. B. Angriff von Methanol am Enol-Radikalkation oder Deprotonierung des Enol-Radikalkations), die zum Teil schon bei der elektrochemischen Oxidation von Enolacetaten zu  $\alpha$ -Acetoxyketonen oder von Enolethern zu  $\alpha$ -Alkoxyacetalen beschrieben sind; siehe S. Torii: *Electroorganic Syntheses – Methods and Applications, Part 1: Oxidations*, Kodansha, Tokio 1985, S. 230, 234.
- [18] R. M. Moriarty, O. Prakash, M. P. Duncan, R. K. Vaid, H. A. Musallam, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 150; R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 244.

## Makrocyclisch fixierte Diarylhexatriene \*\*

Von *Fritz Vögtle\** und *Carlo Thilgen*

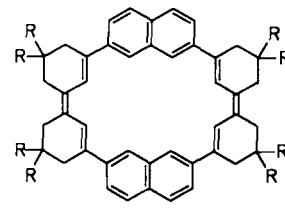
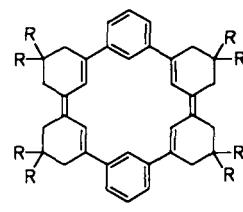
Offenkettige und cyclische Polyene gehören seit vielen Jahren zu den wichtigen Forschungsgebieten der Organischen

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. C. Thilgen

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Herrn Prof. Dr. E. Steckhan, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltammogramme sowie Herrn Dipl.-Chem. P.-M. Windscheif, Universität Bonn, für die Durchführung von Berechnungen.

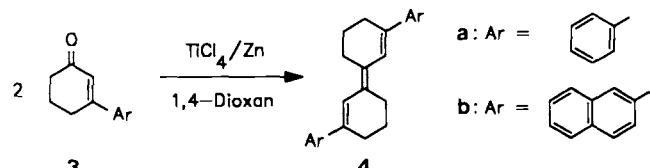
ischen Chemie<sup>[1]</sup>. 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (DPH) beispielsweise ist ein viel benutzter Fluoreszenzindikator, z. B. bei Untersuchungen der Molekülordnung in Vesikel- und Zellmembranen, flüssigkristallinen Phasen und Polymerfolien. Wir versuchen, durch Einbinden bewährter klassischer Bauteile in makrocyclische Systeme neuartige organische Materialien mit besonderen Eigenschaften zu erhalten, und berichten nun über die konfigurativ und konformativ versteiften Cyclopolyyne **1** und **2**.



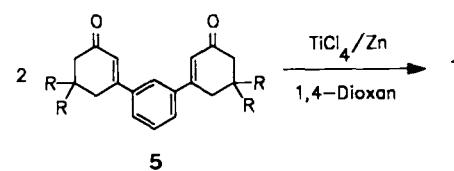
**a:** R = H; **b:** R = CH<sub>3</sub>

Obwohl die McMurry-Reaktion inzwischen viel angewendet wird<sup>[2]</sup>, diente sie bisher kaum dazu, Dicarbonylverbindungen in einem Schritt gezielt zu cyclodimerisieren<sup>[3]</sup>. Die in vergleichsweise guten Ausbeuten (**1a**: 36% nach Optimierung der Kupplung von **5a**<sup>[4]</sup>) verlaufende Eintopfsynthese der Kohlenwasserstoffe **1** und **2** macht diese Methode für den Aufbau von Makrocyclen attraktiv.

Zum Ausarbeiten optimaler Reaktionsbedingungen<sup>[5]</sup> und zu Vergleichszwecken wurde zunächst das „offenkettige“ Trien **4a** aus **3a** hergestellt.



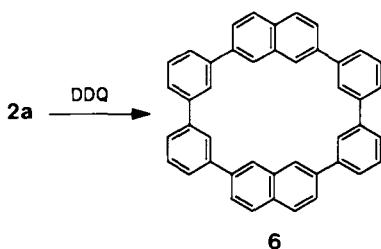
Die Cyclisierung zu **1** oder **2** verläuft unter mäßigen Verdünnungsbedingungen am günstigsten; wir nehmen an, daß dabei das Prinzip der starren Gruppen eine Rolle spielt. Das Synthesekonzept ist breit anwendbar. So wurden neben **1a** und **4a** auch die Makrocyclen **1b** (20%), **2a** (20%) und **2b** (4% Ausb.) sowie das Trien **4b** hergestellt.



Die beim Umkristallisieren aus Pyridin rein anfallenden gelblichen, schwerlöslichen Mikrokristalle des Cycloalkens **1a** schmelzen im evakuierten Röhrchen bei 385–388 °C (Zers.). Das Massenspektrum von **1a** zeigt neben den Peaks für  $M^{18}$  [m/z 468.2817 (gef.); 468.2814 (ber.), Basis-Peak] und  $M^{20}$  [m/z 234] mit abgestufter Intensität auch die Peaks aller Dehydrierungsprodukte bis zum Ion der Masse m/z 456, das dem besonders stabilen Hexa-m-phenylen<sup>[6a]</sup> (gleiches Kohlenstoffgerüst) entspricht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spek-

trum (200 MHz,  $\text{CDBr}_3$ ) treten folgende Signale auf:  $\delta = 1.93$  (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.51 (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 7.20–7.38 (m, 6 H; Ar-CH), 7.57 (s, 4 H; Vinyl-CH), 8.08 (s, 2 H; Ar-CH). Bemerkenswert sind die Tieffeldverschiebungen der zum Zentrum des Moleküls gerichteten olefinischen und aromatischen Protonen, wie sie auch bei Hexa-*m*-phenylen<sup>[6a]</sup> und Kekulen<sup>[6b]</sup> beobachtet wurden.

Nach Behandeln des Cyclopolyens **2a** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) konnte der vollständig aromatisierte Kohlenwasserstoff **6** mit zwei Naphthalineinheiten erstmals nachgewiesen werden [MS:  $m/z$  556.2185 ( $M^{\oplus}$  gef.), 556.2191 ( $M^{\oplus}$  ber.); 278 ( $M^{2\oplus}$ )].



**1a** enthält zwei Diphenylhexatrien-Einheiten mit fixierter Geometrie, in der die Doppelbindungen (1E,3Z,5E)-konfiguriert sind und die freie Drehbarkeit der Benzolringe aufgehoben ist. Im „offenkettigen“ Trien **4a** hingegen besteht noch die Möglichkeit der (E)/(Z)-Isomerie bezüglich der exocyclischen Doppelbindung.

Die Diarylhexatriene **1**, **2** und **4** ermöglichen die Untersuchung der Auswirkungen von konfigurativer und konformativer Fixierung des jeweiligen Chromophors auf die elektronische Anregung durch UV/VIS-Spektroskopie. Die Maxima der im Gegensatz zu den Absorptionsbanden von DPH und DNH (1,6-Di(2-naphthyl)-1,3,5-hexatrien) unstrukturierten Banden der Triene **4a**, **b** sind gegenüber den DPH- bzw. DNH-Maxima hypochrom und um 14–16 nm bathochrom verschoben<sup>[7a, b]</sup>.

Die Rotverschiebung wegen des erweiterten Chromophors im Dinaphthylhexatrien **4b** äußert sich schon darin, daß sein Gelbtönen tiefer und kräftiger als der des Diphenylhexatriens **4a** ist, dessen hellgelbe plättchenförmige Kristalle im auffallenden Licht durch die blaue Fluoreszenz einen Grünstich erhalten (Abb. 1).

Hatten Zechmeister et al.<sup>[8]</sup> für das längstwellige Absorptionsmaximum von (3Z)-DPH eine hypsochrome Verschiebung von nur 1–2 nm gegenüber dessen all-(E)-Isomer gefunden, so beträgt der entsprechende Unterschied zwischen dem „offenkettigen“ all-(E)-Trien **4a** und seinem cyclischen Gegenstück **1a** mit fixierter doppelter (3Z)-Konfiguration immerhin 23 nm<sup>[7a]</sup>. Bei (E)- und (Z)-Stilben wird die Differenz von 15.5 nm einer Behinderung der Konjugation im nicht mehr ebenen (Z)-Isomer zugeschrieben<sup>[10]</sup>. In **1a** darf eine Drehung der Benzolringe aus der Konjugationsebene für den beobachteten Unterschied mit ursächlich sein.

Das Fehlen einer noch längerwelligen Bande in den UV/VIS-Spektren von **1a** und **2a** bestätigt die Annahme, daß man es mit zwei isolierten Diphenylhexatrien-Systemen und nicht mit einem einzigen, über den ganzen Cyclus ausgedehnten Chromophor zu tun hat<sup>[11]</sup>.

Der auffälligste Unterschied zu den Spektren der „offenkettigen“ Analoga **4a**, **b** ist eine zusätzliche Bande ( $\lambda = 273$  bzw. 286 nm) in den Spektren von **1a** und **2a**. Diese ist nach theoretischen Betrachtungen durch das Fehlen eines Symmetriezentrums bedingt<sup>[12]</sup> und hat sich als charakteristisch für das Vorliegen einer (Z)-Doppelbindung innerhalb einer Po-

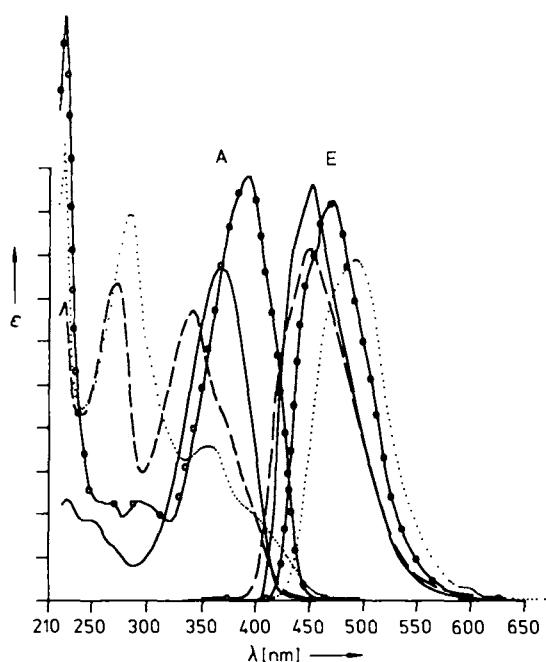


Abb. 1. Absorptions- (A) und Emissionsspektren (E) (in 1,4-Dioxan,  $T = 292$  K, Anregung bei 380–400 nm) der Diarylhexatriene **4a** (—) und **4b** (···) sowie der Cyclopolyene **1a** (---) und **2a** (···);  $\epsilon$  in relativen Einheiten.

lyenkette erwiesen. Bemerkenswert ist deswegen nicht nur der hohe Extinktionskoeffizient, sondern daß dieser „cis-Peak“ überhaupt auftritt, da **1a** in der (laut Rechnungen<sup>[13]</sup> energetisch günstigsten) Konformation ein Inversionszentrum aufweist. Auch diese Beobachtung legt eine Aufteilung der Cyclen in zwei separate Chromophore nahe.

Während die Emissionsmaxima<sup>[7c]</sup> der Diphenylhexatriene DPH, **4a** und **1a** bei annähernd gleichem  $\lambda$  liegen (blauer Spektralbereich), ergibt sich beim Übergang zum Dinaphthylhexatrien **4b** (blaugrün) und weiter zum cyclischen Dinaphthylpolyen **2a** (grün) eine deutliche bathochrome Verschiebung. Die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaxima ist bei den cyclischen Verbindungen **1a** und **2a** deutlich größer als bei den „offenkettigen“ Analoga **4a**, **b**<sup>[7a, c]</sup> (Abb. 1).

Diphenylpolyene bilden in Schwefelsäure hinreichender Konzentration Kationen<sup>[15, 16]</sup>. Diejenigen von **4a**, **b**, **1a** und **2a** (in 96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sind tiefblauviolett, und ihre Absorptionspektren enthalten jeweils zwei intensive Banden<sup>[7d]</sup>. Aus der Tatsache, daß die Spektren der Lösungen der cyclischen Ionen keine Banden der Kohlenwasserstoffe **1a** oder **2a** mehr zeigen, kann angenommen werden, daß beide Chromophorteile der Moleküle protoniert sind.

Mit Natriumsand in THF wurden aus den Diphenylpolyenen **1a** und **4a** tief blau-violette Lösungen von Anionen erhalten. Die bei Anionen von 1, n-Diphenylpolyenen mögliche Strukturvielfalt<sup>[17]</sup> dürfte bei den hier beschriebenen Spezies durch die zusätzlichen Verklammerungen stark eingeschränkt sein. Cyclovoltammetrische Messungen in Pyridin lieferten die ersten im Anstieg des Grundelektrolyten liegenden Reduktionspotentiale der Polyene **1a** und **4a**: sie haben für „offenkettiges“ (**4a**) und cyclisches Trien (**1a**) annähernd den gleichen Wert<sup>[18]</sup>. Anders als **1a** zeigt **4a** quasi-reversibles Verhalten: bei Potentialverschubgeschwindigkeiten von  $\geq 100 \text{ mV s}^{-1}$  kann die Reoxidation seines Radikal-anions beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß die chemische Stabilität von  $\text{4a}^{\cdot\ominus}$  deutlich höher als die von  $\text{1a}^{\cdot\ominus}$  ist.

Kohlenwasserstoff-Ringe des hier beschriebenen Typs bieten sich – besonders bei der Substitution mit acht langketti-

gen Resten R – für weitere Manipulationen der Lichtabsorption und -emission an.

Eingegangen am 30. Mai 1990 [Z 3991]

- [1] H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1964; B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin: *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim 1988.
- [2] Übersicht: J. E. McMurry, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1513.
- [3] a) D. Tanner, O. Wennerström, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1221; b) K. Yamamoto, S. Kuroda, M. Shibutani, Y. Yoneyama, J. Ojima, S. Fujita, E. Ejiri, K. Yamagihara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1988, 395; c) E. Vogel, I. Grigat, M. Köcher, J. Lex, *Angew. Chem. 101* (1989) 1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1653, zit. Lit.; vgl. auch: d) J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, W. Schäfer, D. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2932; e) H. F. Grützmacher, E. Neumann, F. Ebmeyer, K. Albrecht, P. Schelenz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2291.
- [4] M. Bennett, N. B. Sunshine, G. F. Woods, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2514.
- [5] Erfolgreiche Anlehnung an: a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; b) D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [6] a) H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* 100 (1967) 293; b) F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem. 90* (1978) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 372.
- [7] a)  $\lambda_{\text{max}}$  (Absorption) [nm]: 1a 344, 2a 360, 4a 367, 4b 395, in 1,4-Dioxan; DPH 351, in n-Hexan [8]; DNH 381, in THF [9]; b)  $\varepsilon_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ]: 4a 46000, 4b 59000, in 1,4-Dioxan; DPH ca. 78 000, in n-Hexan [8]; DNH 95 000, in THF [9]; c)  $\lambda_{\text{max}}$  (Emission) [nm]: 1a 448, 2a 490, 4a 447, 4b 470, in 1,4-Dioxan; DPH 450, in n-Heptan [14]; d)  $\lambda_{\text{max}}$  (Absorption) [nm] der Kationen von 1a 443, 492 (tief orange), 2a 445, 482 (rotbraun), 4a 419, 475 (orange), 4b 447, 504 (rot).
- [8] K. Lunde, L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2308.
- [9] K. Mandal, T. N. Misra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 975.
- [10] A. Smakula, A. Wassermann, *Z. Phys. Chem. Abt. A* 155 (1931) 353.
- [11] Vgl. J. Dale, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 971; siehe auch [6a].
- [12] a) L. Zechmeister, A. L. LeRosen, W. A. Schroeder, A. Polgár, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 1940; b) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 203.
- [13] MM2(86)/MMP2-Rechnungen (auf HP 9000/825S SRX) ergaben  $\sigma$ -Spannungsenergien von 130 (1a), 52 ((3E)-4a), und 59  $\text{kJ mol}^{-1}$  (nicht isoliertes (3Z)-4a); semiempirische Rechnungen mit SCF-MNDO [MNDO '89, Version 2.3 (W. Thiel, Wuppertal 1989), auf CONVEX C220 im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 334 (closed shell, singlett, RHF)] lieferten SCF-Bildungsenthalpien von 469 (1a) bzw. 279  $\text{kJ mol}^{-1}$  (4a).
- [14] A. N. Nikitina, M. D. Galanin, G. S. Ter-Sarkisyan, B. M. Mikhailov, *Opt. Spektrosk.* 6 (1959) 354; *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* 6 (1959) 226.
- [15] R. Kuhn, A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 87.
- [16] S. Dähne, F. Schob, *J. Prakt. Chem.* 315 (1973) 810.
- [17] R. Schenk, W. Huber, P. Schade, K. Müllen, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2201.
- [18]  $E^{\text{red}} = -2.1 \text{ V}$  gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE), Pyridin,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  als Leitsalz,  $T = 293 \text{ K}$ , Potentialvorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Potentiale gemessen gegen  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0.1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), Ferrocen-Eichung (auf NHE umgerechnet). Diesem Potential sei der für DPH gefundene Wert von  $-1.85 \text{ V}$  (gegen SCE;  $\approx -1.61 \text{ V}$  gegen NHE; 96proz. wäßriges 1,4-Dioxan) gegenübergestellt: G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, E. De Boer, W. I. Aalbesberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 72 (1954) 895.

## Das Tri- $\mu$ -amido-bis[triammincobalt(III)]-Kation: der erste dreifach amidoverbrückte Komplex \*\*

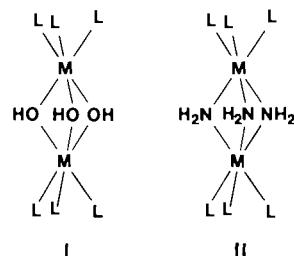
Von Walter Frank\*, Klaus Hoffmann und Ludwig Heck\*

Über die partielle Deprotonierung von *fac*-Triaquakomplexen gelang A. Werner bereits kurz nach der Jahrhundertwende die Synthese dreifach OH-verbrückter Zweikernkomplexe („Triole“) I<sup>[1]</sup>. Strukturelle Arbeiten bestätigten später seine Vorstellungen über ihren Aufbau<sup>[2]</sup>. Grimm-isostere, dreifach amidoverbrückte Baugruppen diskutierte Schmitz-

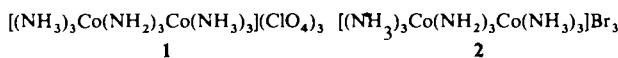
[\*] Dr. W. Frank, Prof. Dr. L. Heck, K. Hoffmann  
Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität  
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

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

*Du Mont* im Zusammenhang mit Spekulationen über die Struktur der Amide von Chrom(III) und Cobalt(III)<sup>[3]</sup>. Bei systematischen Untersuchungen zur Deprotonierung von Amminkomplexen und zur Komplexkondensation unter Bildung von  $\text{NH}_2$ -Brücken („Amminverrolung“)<sup>[4]</sup> konnte nun erstmals die Existenz einer entsprechenden Anordnung II nachgewiesen werden.



Bei der Umsetzung von Hexammincobalt(III)-perchlorat mit einem Äquivalent Kaliumamid in flüssigem Ammoniak haben wir Tri- $\mu$ -amido-bis[triammincobalt(III)]-perchlorat 1 erhalten. Aus der bemerkenswert stabilen wäßrigen Lösung kann mit Kaliumbromid das Bromid 2 ausgefällt werden. Die Kristallstrukturanalyse von 2<sup>[5]</sup> belegt in Verbindung mit den Analyse-, Spektroskopie- und Kristalldaten von 1 und 2 eindeutig die Tri- $\mu$ -amido-Struktur der Kationen in diesen Verbindungen.



Die Kationen im Kristall von 2 weisen eine hohe kristallographische Punktsymmetrie ( $D_{3h}$ ) auf (Abb. 1). Durch die Amidobrücke werden die beiden Cobaltatome auf einen Abstand von 260 pm gezwungen. Die Co-N-Bindungen in

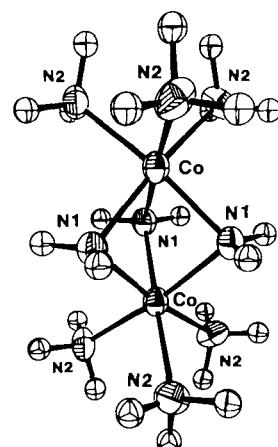


Abb. 1. Struktur des Tri- $\mu$ -amido-bis[triammincobalt(III)]-Kations im Kristall von 2. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%; die Wasserstoffatome sind nicht bezeichnet, ihr Radius wurde willkürlich gewählt. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Co-N1 193.9(5), Co-N2 199.9(5), N1-Co-N1' 79.8(2), N1-Co-N2 173.1(2), N2-Co-N2' 89.9(2), Co-N1-Co' 84.4(3).

den Brücken sind geringfügig kürzer, die terminalen Co-N-Bindungen geringfügig länger als der Mittelwert von 196.9(3) pm, der mit dem Wert bei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (196.6(3) pm)<sup>[6]</sup> übereinstimmt. Ausgehend vom Bild zweier flächenverknüpfter Oktaeder sind die beobachteten Winkel als Ergebnis einer Dehnung entlang der dreizähligen Achse zu verstehen, die nur den trigonal-bipyramidalen Kern des Kations betrifft. Die Winkel zwischen terminal gebundenen