

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. Shibutami, Y. Yoneyama, J. Ojima, S. Fujita, E. Ejiri, K. Yamagihara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 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,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 M) als Leitsalz,  $T = 293 \text{ K}$ , Potentialvorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , 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 \*\*

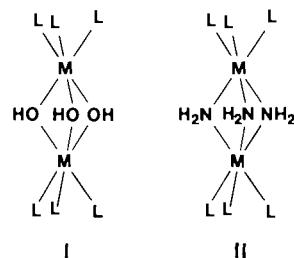
Von Walter Frank\*, Klaus Hoffmann und Ludwig Heck\*

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-

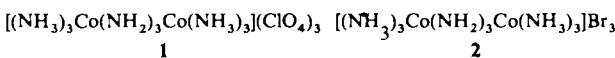
\* Dr. W. Frank, Prof. Dr. L. Heck, K. Hoffmann  
Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität  
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

\*\* 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

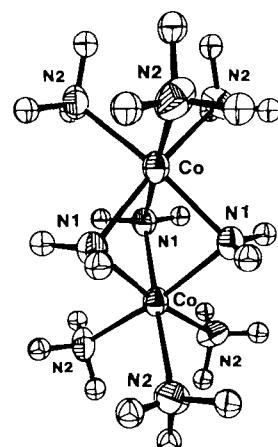


Abb. 1. Struktur des Tri- $\mu$ -amido-bis[triammincobalt(III)]-Kations im Kristall von 2. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%; die Wasserstoffatome sind nicht bezeichnet, ihr Radius wurde willkürlich gewählt. Bindungslängen [pm] 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

N-Atomen betragen fast genau  $90^\circ$ . Die beobachtete Geometrie lässt sich somit als Ergebnis von Co-Co-Abstoßung und Rückstellkraft infolge der Winkeldeformation an den  $\mu$ -N-Atomen verstehen.

Die Kristallstruktur von **2** kann über die Ähnlichkeit der Kationenteilstruktur mit einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) beschrieben werden: In den hexagonal gepackten Schichten von Kationen gemäß der Stapelfolge AB,AB,..(h) sind alle Lücken von  $\text{Br}^-$ -Ionen besetzt<sup>[7]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

- 1: 1.0 g (2.18 mmol) Hexammincobalt(III)-perchlorat und 0.104 g (2.61 mmol) Kaliumamid in 15 mL flüssigem Ammoniak werden im Druckrohr 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abdampfen des Ammoniaks verbleibt ein Gemenge, aus dem alle Nebenprodukte mit zehnmal 2 mL Wasser extrahiert werden. Zurück bleiben 0.220 g (35.6 % bezogen auf  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ ) rosarotes **1**. Korrekte Elementaranalyse ( $\text{Co}/\text{N}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3333, 3304, 3252, 3215, 2023, 1615, 1471, 1247, 1142, 1109, 1086, 940, 927, 793, 636, 627, 542, 432, 338$ ; UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 298$  (1740).
- 2: 100 mL einer gesättigten Lösung von **1** (0.188 g; 0.331 mmol) werden mit 25 mL einer gesättigten Kaliumbromidlösung versetzt. Es entsteht ein roter Niederschlag von **2** (0.129 g; 76.7 %), der aus Wasser umkristallisiert werden kann. IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3333, 3304, 3251, 3215, 1615, 1468, 1245, 927, 793, 542, 432, 338$ ; UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 298$  (1740).

Eingegangen am 5. Juni 1990 [Z 3996]

### CAS-Registry-Nummern:

**1**, 129493-01-2; **2**, 129493-02-3;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ , 13820-83-2.

- [1] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4834.
- [2]  $M = \text{Co}$ ,  $L = \text{NH}_3$ ; P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 243; U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem. **412** (1975) 29.  $M = \text{Cr}$ ,  $L = \text{NH}_3$ ; P. Andersen, A. Dossing, S. Larsen, S. Pedersen, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **41** (1987) 381.
- [3] O. Schmitz-Du Mont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, Z. Anorg. Allg. Chem. **248** (1941) 175.
- [4] M. Kretschmer, L. Heck, Z. Anorg. Allg. Chem. **490** (1982) 215; L. Heck, M. Ardon, A. Bino, J. Zapp, J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 2691.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $M = \text{Co}$ ,  $a = 507.82$ , hexagonal,  $a = 723.7(3)$ ,  $c = 1696(1)$  pm,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P\bar{6}_3/mmc$ , Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, 347 unabhängige Reflexe mit  $I > 0$ , numerische Absorptionskorrektur, 23 verfeinerte Parameter,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.032$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54807, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Kristalldaten von **1**, ermittelt über Filmmethoden: hexagonal,  $a = 801(2)$ ,  $c = 1803(3)$  pm, Raumgruppe  $P\bar{6}_3mc$ ,  $P\bar{6}2c$  oder  $P\bar{6}_3/mmc$ .
- [6] G. J. Kruger, E. C. Reynhardt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1978) 915.
- [7] Eine entsprechende Anordnung wird bei Verbindungen mit kugelförmigen Ionen aufgrund der Nähe von jeweils zwei Tetraederlücken im unverzerrten hcp-Verband nicht verwirklicht.

## 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol – ein Azacyclopentadienyl-Ligand in neuartiger Brückenfunktion \*\*

Von Norbert Kuhn\*, Gerald Henkel und Jörg Kreutzberg

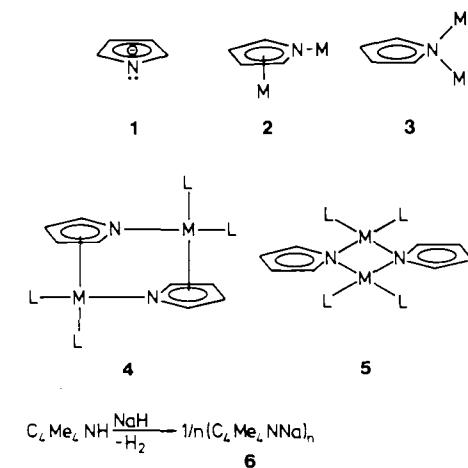
Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Pyrroleide **1** weisen in Struktur und Reaktivität sowohl Merkmale der Cyclopentadienide als auch der Pyridine und

[\*] Prof. Dr. N. Kuhn, Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. J. Kreutzberg  
Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule  
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

[\*\*] Heterozyklen als Liganden, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine Unterstützung. – 8. Mitteilung: N. Kuhn, E.-M. Lampe, J. Organomet. Chem. **385** (1990) C9–C12.

Amide auf. Dies äußert sich im Koordinationsverhalten in den Strukturtypen **2** und **3**, die in dimeren Carbazoliden der Alkalimetalle (**4** und **5**) nachgewiesen werden konnten<sup>[1,2]</sup> (Schema 1).



Schema 1.

Die Struktur von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol **6**<sup>[3]</sup> verbindet nun die charakteristischen Merkmale von Amid-Brücken<sup>[4]</sup> mit der  $\pi$ -Koordination von Dienyl-Liganden<sup>[5]</sup>. Die in Abbildung 1 wiedergegebene Doppelkettenstruktur aus alternierenden Natrium- und Stickstoffatomen zeigt, daß jeweils drei Natriumatome durch einen Pyrrolyl-Ligan-

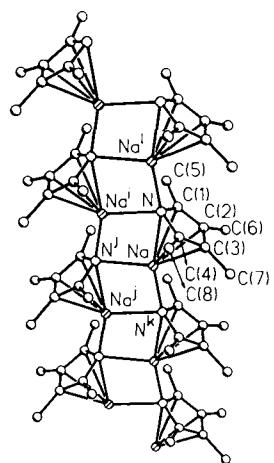


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]:  $\text{N} \cdots \text{N}^i$  3.724(2),  $\text{Na} \cdots \text{Na}^i$  3.229(1);  $\text{Na}^i\text{-Na}\text{-Na}^j$  101.3(1),  $\text{N}\text{-Na}\text{-N}^i$  163.6(1),  $\text{N}\text{-Na}\text{-N}^j$  93.5(1),  $\text{N}^i\text{-Na}\text{-N}^j$  102.9(1),  $\text{Na}\text{-N}\text{-Na}^i$  163.6(1),  $\text{Na}\text{-N}\text{-Na}^i$  78.2(1),  $\text{Na}^i\text{-N}\text{-Na}^j$  85.4(1). Schema 1.

den<sup>[6]</sup> überbrückt sind; hierbei werden für Natrium und Stickstoff die ungewöhnlichen Koordinationszahlen 7 bzw. 5 erreicht. Wie auch in Lithiocarbazol<sup>[1a]</sup> sind die beiden der  $\eta^1$ -Verknüpfung zuzurechnenden Na-N-Bindungen von unterschiedlicher Länge ( $\text{Na}\text{-N}^i$  2.411(2),  $\text{Na}\text{-N}^j$  2.351(1)  $\text{\AA}$ ); da bei **6** jedoch beide  $\eta^1$ -gebundenen Natriumatome in gleichem Maße aus der Ebene des verknüpfenden Pyrrolyl-Liganden herausgehoben sind (der Winkel  $\text{Na}^i\text{-N}\text{-Na}^j$  wird durch die Ringebene etwa halbiert), ist eine Differenzierung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung hier nicht sinnvoll. Die der  $\eta^5$ -Koordinierung zuzuordnende Na-N-Bindung hingegen liegt mit