

($\delta = -33.36$). Im Gegensatz dazu enthält das von Kaesz et al. synthetisierte Anion $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}(\text{OCNMe}_2)_2]^-$ 2 einen μ_2 -Hydridoliganden ($\delta = -17.08$), und der sechskernige Metallverband in 2 ist gefaltet^[5]. In Anion 1 sind die Abstände zwischen den Rutheniumatomen, die das äußere Dreieck begrenzen, mit 2.77 Å im Mittel kürzer als die des inneren Dreiecks, die im Mittel 3.02 Å lang sind. Dagegen sind in dem als sechsgliedrigen Metallring beschriebenen Anion 2 die Ru-Ru-Abstände des inneren Dreiecks mit durchschnittlich 3.22 Å deutlich länger, was mit einer nur partiellen transanularen Wechselwirkung erklärt wird^[5].

Der sechskernige Rutheniumverband in 1 wird durch fünfzehn CO-Liganden stabilisiert, wobei jedes der sechs Ru-Atome einen axialen CO-Liganden trägt; darüber hinaus weisen Ru(2), Ru(4) und Ru(6) je einen äquatorialen, Ru(1), Ru(3) und Ru(5) dagegen je zwei äquatoriale CO-Liganden auf. Die drei μ_3 -Sulfidoliganden sind alle auf der gleichen Seite des Rutheniumverbandes angeordnet. Der μ_3 -Hydridoligand muß sich daher aus sterischen Gründen auf der gegenüberliegenden Seite befinden, wie aus der Darstellung von 1 als raumerfüllendes Modell (Abb. 2) hervorgeht.

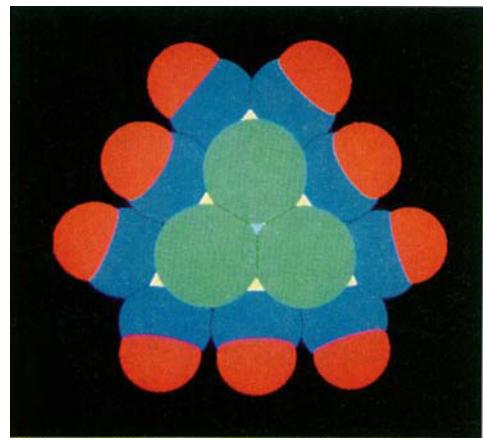


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung [6] des Clusteranions $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}\text{S}_3]^-$ 1 (Ru gelb, S grün, H grau, C blau, O rot).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. In einem Edelstahlautoklaven (100 mL Arbeitsvolumen) werden 320 mg (0.5 mmol) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ und 86 mg (0.65 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ in 20 mL THF gelöst; die Mischung wird mit 65 bar Methan unter Druck gesetzt und unter Rühren auf 150°C erhitzt. Nach 2 h wird der Reaktor abgekühlt, nach Ablassen des Gases wird die rotbraune Reaktionslösung zur Trockene gebracht. Nach dem Aufnehmen in Dichlormethan fällt Anion 1 als $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ -Salz in Form rotbrauner Kristalle aus. Ausbeute 38 mg (14%). IR (THF): $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2079 \text{ w}, 2051 \text{ vs}, 2001 \text{ vs}, 1987(\text{sh})\text{m}, 1933 \text{ vw}$ (v(CO)). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 8.04$ (s, 1 H; CH), 3.53 (s, br, 6 H; Me), 3.38 (s, br, 6 H; Me), -33.36 (s, 1 H; Ru₃H). Befriedigende C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 6. Mai 1991 [Z 4613]

- [1] R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640.
- [2] D. M. P. Mingos, A. S. May in D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams (Hrsg.): *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publishers, New York 1990, S. 52.
- [3] U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 267.
- [4] Röntgenstrukturuntersuchung: Der Datensatz wurde auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer (MoK_{α} , Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω/Θ -Aufnahmetechnik) gemessen und die Struktur unter Verwendung von NRCVAX [7] gelöst und verfeinert. $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ -Salz von 1: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.580(1)$, $b = 16.264(1)$, $c = 18.174(3) \text{ \AA}$, $\beta = 93.45(1)^\circ$, $V = 3416.6(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.381 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu =$

18.6 cm^{-1} , $\Theta_{\text{max.}} = 25^\circ$; 4803 unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur durch SHELX-76 [8] (Transmissionsfaktoren 0.643 (max) und 0.450 (min)), Indexpgrenzen $h: -13/13$, $k: 0/19$, $l: 0/21$; 4685 Reflexe mit $|I| > 3 \sigma(I)$: obwohl einige Wasserstoffatome aus Differenzdichtekarten bestimmt werden konnten, wurden alle in berechnete Positionen eingesetzt ($U_{\text{iso}} = U_{\text{eq(C)}} + 0.01$). Das Hydrid-Wasserstoffatom wurde in der letzten Differenzdichtekarte gefunden. Seine Koordinaten wurden fixiert und nur sein U_{iso} -Wert verfeinert (0.074 Å³). Die Verfeinerung mit gewichteten anisotropischen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab $R = 0.029$, $R_w = 0.046$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0025(F_0^2)$. Restelektronendichte in der letzten Differenzdichtekarte 0.57 (max) nahe einem Rutheniumatom und -1.33(min) Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

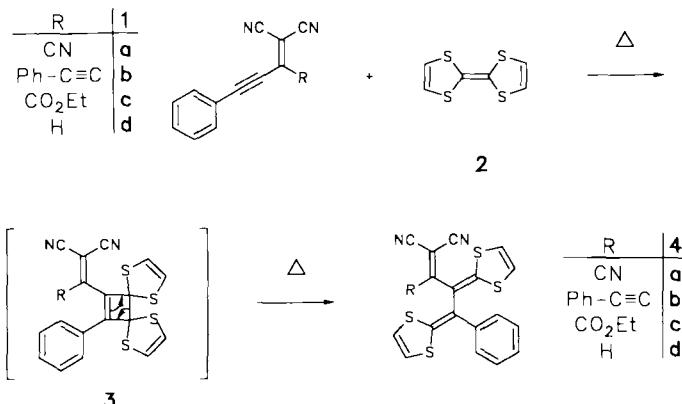
- [5] N. M. Boag, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Angew. Chem. 95* (1983) 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 249; *Angew. Chem. Suppl.* (1983) 198.
- [6] E. Keller, *SCHAKAL 88, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1988.
- [7] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, *NRCVAX, an Interactive Program System for Structure Analysis*, *J. Appl. Cryst. 22* (1989) 384.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.

Über eine Metathesereaktion von Tetrathiafulvalen (TTF) **

Von Henning Hopf*, Martin Kreutzer und Peter George Jones*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir^[1] über leistungsfähige Methoden zur Herstellung von Cyan(ethinyl)ethenen des Typs 1 und über ihr Verhalten als Dienophile in [2 + 4]-Cycloadditionen. Wegen des Elektronenzugs der Cyansubstituenten auf das π -Elektronensystem bieten sich diese Verbindungen auch als Aczeptoren für Charge-Transfer(CT)-Komplexe an, wobei besonders solche des Tetrathiafulvalens 2 und verwandter Verbindungen interessieren. 2 bildet bekanntlich mit einer ganzen Anzahl von Acceptorssystemen elektrisch leitfähige „organische Metalle“^[2, 3]. Wir haben deshalb zunächst das Enin 1a mit 2 umgesetzt und nach zwei Tagen



[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. M. Kreutzer
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[**] Neue planare π -Systeme, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF gefördert. - 2. Mitteilung: H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1471.

unter Rückfluß in Toluol stark glänzende, schwarzviolette Kristalle erhalten (77%). Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, war bei dieser Reaktion jedoch nicht der erwartete CT-Komplex, sondern überraschenderweise die kovalente Verbindung **4a** entstanden (Abb. 1)^[4]. Ihre Struktur im Kri-

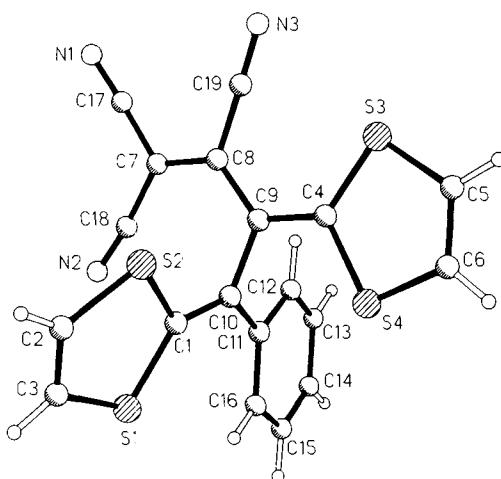


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall[9].

stall zeichnet sich durch eine fast orthogonale Anordnung der beiden nahezu planaren Molekülhälften (mittlere Abweichung 3 pm) aus; der Diederwinkel um die zentrale C-C-Bindung C9-C10 beträgt 96.79°. Auch die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit diesem Strukturvorschlag überein^[4]. Daß es sich bei dieser Reaktion, in deren Verlauf Tetrathiafulvalen quasi halbiert wird, um keinen Einzelfall handelt, zeigten weitere Versuche mit den Aczeptoren **1b-d**: In allen Fällen wurden die kreuzkonjugierten Verbindungen **4b-d** erhalten (**4b**: 77, **4c**: 47, **4d**: 33% Ausbeute^[5]; nicht optimiert).

Wir nehmen an, daß es sich bei der Reaktion um einen Metatheseprozeß handelt, der mit der [2 + 2]-Cycloaddition der Dreifachbindung von **1** an die zentrale Doppelbindung von **2** unter Bildung des Cyclobutenderivats **3** beginnt, das sich dann unter elektrocyclischer Ringöffnung zu **4** stabilisiert. Verbindungen des Typs **4** sind nicht neu: Bereits 1970 erhielt Hartzler bei der Umsetzung elektronenärmer Dreifachbindungsdieneophile mit Kohlendisulfid neben Derivaten des Tetrathiafulvalens auch Addukte vom Typ **4**^[6]. Kontrollexperimente zeigten jedoch, daß die ersten Reaktionsprodukte unter den gewählten Bedingungen nicht in die letzteren übergehen und die Bildung aller Reaktionsprodukte am besten über intermediär gebildete 1,3-Dithioliumcarbene erklärt werden kann^[7]. Die zuvor beschriebene, sehr bequeme Synthese von **4** bietet demnach einen neuen und variablen Zugang zu dieser Substanzklasse. Daß der Erfolg der Reaktion ganz wesentlich von der Struktur des Addenden **1** mitbestimmt wird, zeigten Additionsexperimente, in denen – ohne Erfolg – versucht wurde, Dreifachbindungsdieneophile wie Acetylendicarbonsäurediethylester oder Phenylacetylen-carbonsäureethylester thermisch an **2** zu addieren.

Die Verbindungen **4** bieten sich nicht nur als Reaktionspartner zur Herstellung neuartiger Donator/Acceptor-Systeme an, sondern verfügen mit der Dicyanmethylen-Gruppierung auch über eine vielfältig modifizierbare Funktionalität^[8].

Eingegangen am 5. April 1991 [Z 4553]

- [1] H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 393. - Das Dicyan(ethinyl)ethen **1c** wurde durch Pd-katalysierte Kupplung von 3,3-Dicyan-2-iod-acrylsäureethylester mit Tri-n-butylstannylphenylacetylen hergestellt.
- [2] Zusammenfassung siehe beispielsweise A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 232.
- [3] A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hüning, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449.
- [4] **4a**: ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.90 (s, 2H), 7.20–7.25 (m, 1H), 7.35–7.45 (m, 4H), 7.50 (br. d, 1H), 7.55–7.65 (m, 3H), 7.66 (br. d, 1H), 7.79 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 67.93 (s), 87.18 (s), 109.73 (s), 115.79 (s), 117.86 (s), 118.47 (s), 120.08 (d), 120.15 (s), 120.76 (d), 121.45 (s), 125.52 (d), 125.82 (d), 126.52 (d), 128.90 (d), 129.12 (d), 129.44 (d), 131.60 (d), 132.14 (d), 136.37 (s), 139.74 (s), 147.62 (s), 175.09 (s). - IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2924 (m), 2204 (m), 2189 (m), 1501 (w), 1371 (m), 1322 (s), 660 (w). - UV (Acetonitril): λ_{max} (lg e) = 199 nm (4.71), 247 (4.41), 364 (4.35), 511 (4.44). - MS (70 eV): m/z 482 (100%), 437 (58), 417 (10), 392 (10), 380 (15), 361 (18), 347 (19), 322 (15), 203 (24), 145 (20), 91 (11).
- [5] Die spektroskopischen Daten von **4b-d** entsprechen weitgehend denen von **4a**, auf ihre Angabe wird deshalb verzichtet.
- [6] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1412; vgl. C. G. Krespan, D. C. England, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1850.
- [7] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4379.
- [8] K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* 88 (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 261.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Raumgruppe *P*2₁/n, *T* = 178 K, *a* = 945.2(2), *b* = 1443.5(3), *c* = 1424.6(3) pm, β = 104.07(2)°, *V* = 1.8852(7) nm³, *Z* = 4, ρ_{theor.} = 1.436 Mg m⁻³. Mit Mo_K-Strahlung wurden 5214 Intensitäten bis 2θ = 50° gemessen (3308 unabhängig, 2805 > 4σ(*F*)). Der *wR*-Wert beträgt 0.040, es wurden ω-Scans verwendet. Die Struktur wurde anisotrop bis *R* = 0.031 verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55362, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ein polymeres Tellur-Kation durch Oxidation von Tellur mit Wolframbröiden

Von Johannes Beck *

Übergangsmetallhalogenide mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen können Tellur zu Tellur-Polykationen oxidierten. Mit WCl₆ als Oxidationsmittel gelang die Darstellung von Te_n[WCl₆]₂ **1** mit dem bis dahin unbekannten Kation Te_n²⁺^[1]. In der Struktur von **1** wurde erstmalig eine Assoziation von Chalcogen-Kationen beobachtet und eine Formulierung als polymeres Kation [Te_n]^{n/4+} vorgeschlagen. Die kürzesten interionischen Te-Te-Abstände in **1** sind mit 342.4 pm jedoch deutlich länger als die intraionischen Abstände, die von 270.4 bis 299.3 pm reichen.

Ein polymeres Tellur-Kation mit ausgeglichenen Te-Te-Abständen liegt in Te_nWOBr₅ **2** vor, das nun ebenfalls durch Oxidation von Tellur mit Wolframhalogeniden hergestellt werden konnte. Setzt man sieben Äquivalente Tellur mit einem Äquivalent eines WBr₅/WOBr₄-Gemisches in einer evakuierten Glasampulle im Temperaturgradienten 230 → 210°C um, so erhält man **2** in Form schwarzer, glänzender Kristalle, die zur kälteren Stelle der Ampulle transportiert werden. Dieser Transport wird durch das im Überschuß eingesetzte Halogenid ermöglicht: Aus Ansätzen, die der Zusammensetzung Te_nWOBr₅ exakt entsprechen, z. B. WOBr₄ + 5 Te + Te₂Br oder WOBr₃ + 3 Te + 2 Te₂Br, wird **2** bei 250°C gebildet, jedoch nur in feinkristalliner Form, ein Transport wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Oberhalb von 300°C zerstört sich **2** in Tellur und flüchtige Wolframhalogenide wie WOBr₄ und WO₂Br₂. Erniedrigt

[*] Dr. J. Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, W-7500 Karlsruhe