

Abb. 2. Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Be/P/O-Sodalith-Käfigs mit eingeschlossenem Li_4Br -Tetraeder. Gitter: Be kleine, P mittlere, O schattierte Kreise. Rechts: Umgebung eines Li-Kations. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Standardabweichungen in Klammern): Be(1)-O(1) 1.620(3), P(1)-O(1) 1.548(3), Li(1)-O(1) 1.923(6), Li(1)-Br(1) 2.685(18).

(Abb. 2). Das Verhältnis Be:P beträgt eins und die BeO_4 - und PO_4 -Einheiten wechseln einander ab, wie die Bindungslängen (siehe Legende zu Abb. 2) zeigen. Folglich wurde nicht mit Modellen von ungeordneten Gerüsten verfeinert. Diese Be/P/O-Topologie ergibt kugelförmige Hohlräume (β -Käfige) mit einem Durchmesser von etwa 5.5 Å, die miteinander durch Sechsringe von etwa 2.2 Å Durchmesser verbunden sind. Das $(\text{BePO}_4)_6$ -Gitter hat eine negative Nettoladung, die durch die positive Ladung der beiden $(\text{Li}_4\text{Br})^{3+}$ -Einheiten kompensiert wird, die in den β -Käfigen lokalisiert sind. Dadurch ergibt sich die Gesamtzusammensetzung der Elementarzelle zu $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$.

Die Lithium-Kationen besetzen wahrscheinlich die Sodalith-Sechsring-Fenster, sind dreifach von Gitter-Sauerstoffatomen koordiniert und jedes Li-Kation auch von dem Bromid-Ion im Zentrum des β -Käfigs, was zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung des Li-Kations führt (Abb. 2). Das Bromid-Ion ist von einem regulären Tetraeder aus 4 Li-Kationen umgeben. Der kürzeste Li-Li-Abstand zwischen den Käfigen beträgt 4.255(9) Å. Die O-Be-O- und O-P-O-Tetraederwinkel betragen im Mittel 110.3(3)° bzw. 110.7(3)°. Der Be-O-P-Bindungswinkel im Gitter beträgt 128.9(2)°; zum Vergleich: in $\text{BePO}_4\text{-X}$, das dem Zeolith X analog ist, beträgt er 136(2)°^[18], und im Pahasapait, der analog zum Zeolith Rho ist, 134.2(6)° (Mittelwerte).

Bei Anwendung der Tieftemperatur-Synthesemethode (<80 °C) ist der Sodalith-Käfig bisher nur in Strukturen gefunden worden, die dem Zeolith X analog sind und entweder Metallatome der 2. Hauptgruppe oder der 2. Nebengruppe (Beryllium bzw. Zink)^[13] enthalten. Die Synthese Sodalith-analoger Strukturen von Zinko^[10] und Beryllphosphat/-arsenat ist ein weiterer Beweis für die reichhaltige Strukturchemie von Molekularsieben, die auf Metallen der 2. Haupt- oder der 2. Nebengruppe basieren.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$: 2.664 g (24 mmol) LiBePO_4 , (hergestellt mit Standardtechniken zur Präparation von Festkörpern) und 2.084 g LiBr wurden mit 1.7 mL H_2O in eine Goldampulle (9.5 mm Durchmesser, 102 mm Länge) gegeben und die Ampulle verschlossen. Die Ampulle wurde dann in einem kommerziellen Autoklaven (LECO) für 36 h auf 550 °C (3723 bar) erhitzt und der Ofen dann in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach gründlichem Waschen und Trocknen der weißen Mikrokristalle wurden 3.305 g (\approx 98.5% Ausbeute) einer Substanz erhalten, deren Beugungsdiagramm eine kubisch-primitive Elementarzelle ($a = 0.801(2)$ Å) zeigte.

Strukturbestimmung: Die Kristallstruktur von $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ wurde durch Rietveld-Verfeinerung von Röntgen-Pulverdaten (automatisiertes Scintag-Pulver-Diffraktometer, θ - θ -Geometrie, Flachbett-Probenhalter, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å, $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$, Schrittweite = 0.02°, $T = 25(1)^\circ\text{C}$) bestimmt. Die gesamte Datenanalyse wurde mit dem Programm GSAS [19] auf einem DEC- μ -VAX-II-Computer durchgeführt.

Die Struktur des Aluminosilicats Hydroxy-Sodalith $\text{Na}_8(\text{OH})_2(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})$ [20] wurde als Ausgangsmodell für diesen neuen Sodalith vom $\text{M}_8\text{X}_2(\text{A}_6\text{B}_6\text{O}_{24})$ -Typ in der Raumgruppe $P4_3n$ (Nr. 218) benutzt. Die üblichen Profilparameter (Skalierungsfaktor, Gitterkonstante (verfeinerter Wert = 8.0823(4) Å), Nullpunktfehler, Variationskoeffizienten der Voigt-Peakform-Funktion), die Atompositionen und die isotropen Temperaturfaktoren wurden bis zur Konvergenz verfeinert. Das führte zu folgenden R-Werten: $R = 0.0867$, $R_w = 0.1449$ und $\chi^2 = 5.9$ für 21 Variable und 1998 Parameter mit einem größten $\Delta/\sigma < 0.01$. Differenz-Fouriersynthesen nach Abschluß der Verfeinerung zeigten keine signifikanten Bereiche zusätzlicher Elektronendichte. Gekoppelte Verfeinerungen von Atompositionen und Besetzungsfaktoren für Li und Br (zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität) zeigten keinen signifikanten Unterschied zu denen mit vollständiger Besetzung. Für Textur oder Absorption wurden keine Korrekturen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 28. Januar,
ergänzte Fassung am 6. Juni 1991 [Z 4407]

- [1] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* 74 (1930) 213.
- [2] J. M. Newsam, M. M. Tracy, D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier, W. J. Mortier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 493.
- [3] C. Fouassier, A. Levasseur, J. C. Joubert, P. Hagenmüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 375 (1970) 202.
- [4] D. M. Bibby, P. M. Dale, *Nature (London)* 317 (1985) 157.
- [5] N. Setter, M. E. Mendoza-Alvarez, W. Depmeier, H. Schmid, *Ferroelectrics* 56 (1984) 49.
- [6] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1186.
- [7] J. J. Glass, R. H. Jahns, R. E. Stevens, *Am. Mineral.* 29 (1944) 163.
- [8] O. K. Mel'nikov, B. N. Litvin, S. P. Fedosova in A. N. Lobacher (Hrsg.): *Hydrothermal Synthesis of Crystals*, Consultants Bureau, New York 1971.
- [9] M. Dano, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 812.
- [10] L. B. McCusker, W. M. Meier, K. Suzuki, S. Shin, *Zeolites* 6 (1986) 388.
- [11] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 378.
- [12] R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2766.
- [13] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature (London)* 349 (1991) 508.
- [14] D. Taylor, C. M. B. Henderson, *Phys. Chem. Miner.* 2 (1978) 325.
- [15] A. Stein, G. Ozin, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 904.
- [16] R. C. Rouse, D. R. Peakor, S. Merlino, *Am. Mineral.* 74 (1989) 1195.
- [17] G. Harvey, W. M. Meier in P. A. Jacobs, R. A. van Santen (Hrsg.): *Zeolites: Facts, Figures, Future: Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 49, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [18] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 3 (1991) 27.
- [19] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS User Guide*, Los Alamos National Laboratories, Los Alamos, NM 87545, USA 1985–1990.
- [20] S. Luger, J. Felsche, P. Fischer, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 1.
- [21] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, USA 1984.

Reversible Isomerisierung des zweikernigen Komplexes $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{CO})_2]$ unter Bildung einer Ruthenium-Iridium-Bindung**

Von Daniel Carmona, Joaquina Ferrer, Ana Mendoza, Fernando J. Lahoz, Josefa Reyes und Luis A. Oro*

Pyrazole sind gründlich untersuchte, vielseitige Liganden, die auch in zweikernigen, homo- oder heterovalenten Homo-

[*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, Dr. F. J. Lahoz
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
Pl. San Francisco s/n, E-50009 Zaragoza (Spanien)

Dr. J. Reyes
Centro Politécnico Superior de Ingenieros
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Stipendium 87/289) gefördert. -- pz = Pyrazolyl.

oder Heterometallkomplexen mit interessanten photochemischen, Redox- und katalytischen Eigenschaften auftreten können^[1]. Diese zweikernigen Komplexe enthalten oft zwei verbrückende Pyrazolyl-Liganden, wobei sechsgliedrige Ringe $MN_4M^{(v)}$ mit Bootkonformation gebildet werden und in denen aufgrund der ungewöhnlichen Flexibilität dieser Sechsringe die Metall-Metall-Abstände in einem weiten Bereich variieren können^[2].

Die reversible Bildung einer Metall-Metall-Bindung geht dabei normalerweise mit der Addition oder Eliminierung kleiner Liganden einher^[3]. Nichtsdestoweniger gelang Jones et al. vor kurzem die Synthese von $[(CO)_2Rh(\mu-tBu_2P)_2Rh(CO)_2]$, einem bisher einzigartigen System, in dem die reversible Knüpfung und Spaltung einer Metall-Metall-Bindung nur von einer einfachen geometrischen Isomerisierung begleitet ist^[4]. Wir berichten hier über ein doppelt verbrücktes Ru-Ir-Pyrazolyl-System, das leicht unter reversibler Bildung einer Metall-Metall-Bindung isomerisiert, wobei zusätzlich eine Halogenid-Wanderung stattfindet.

Die Komplexe $[(\eta^6-p-Cymol)RuCl(\mu-pz)_2M(cod)]$ ($M = Ir$ oder Rh ; $cod = 1,5$ -Cyclooctadien)^[5] lassen sich in Dichlormethan- oder THF-Lösungen durch Einleiten von CO bequem bei Raumtemperatur carbonylieren. Dabei entstehen die Dicarbonylkomplexe **1** bzw. **2**.

Komplex **1** wird laut spektroskopischer und analytischer Daten als Mischung der Isomere **1a** und **1b** erhalten^[6]. Das relative Mengenverhältnis der aus der Lösung isolierten Isomere schwankt von Ansatz zu Ansatz, und manchmal wurde auch reines **1a** erhalten. Reines **1b** fällt spontan aus Methanol-Lösungen der Mischungen von **1a** und **1b** aus. Nach den ¹H-NMR-Spektren stellt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen **1a** und **1b** ein. Die Gleichgewichtskonstante für den Prozeß $1a \rightleftharpoons 1b$ beträgt in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur 2.4 ± 0.1 . Die Isomerisierung $1b \rightarrow 1a$ kann ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Reaktion ist zweiter Ordnung bezüglich **1b** ($k = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) und wird durch Zugabe von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid inhibiert, was für einen ionischen Mechanismus spricht.

$[(\eta^6-p-Cymol)RuCl(\mu-pz)_2M(CO)_2]$ **1**, $M = Ir$; **2**, $M = Rh$



Beide Isomere von **1** wurden strukturell charakterisiert (Abb. 1, 2)^[7]. Vom verwandten Ru-Rh-Komplex **2** konnte nur ein Isomer nachgewiesen werden, welches ebenfalls

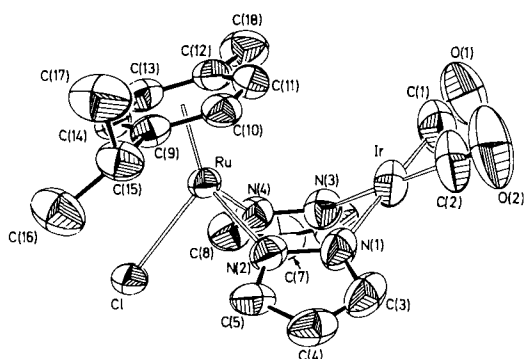


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-N(4) 2.079(4), Ru-N(2) 2.088(4), Ru-Cl 2.403(1), Ru-CY 1.678(2), Ir-N(3) 2.062(4), Ir-N(1) 2.062(4), Ir-C(1) 1.872(8), Ir-C(2) 1.838(7), C(1)-O(1) 1.129(10), C(2)-O(2) 1.148(10); N(2)-Ru-N(4) 85.0(1), N(2)-Ru-Cl 86.9(1), N(4)-Ru-Cl 85.1(1), N(1)-Ir-N(3) 89.3(1), N(3)-Ir-C(1) 90.5(3), C(1)-Ir-C(2) 90.2(3), N(1)-Ir-C(2) 90.0(2). CY: Zentrum des Aren-Liganden.

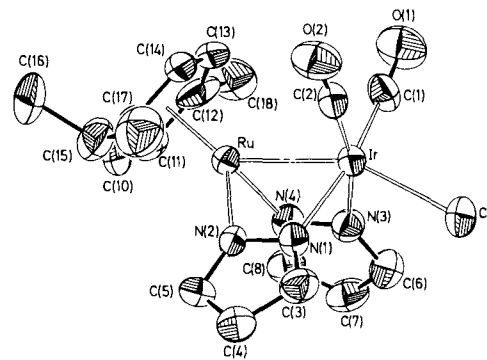


Abb. 2. Struktur von **1b** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-Ir 2.6962(6), Ru-N(4) 2.075(6), Ru-N(2) 2.083(5), Ru-CY 1.675(3), Ir-N(3) 2.059(5), Ir-N(1) 2.069(5), Ir-Cl 2.517(2), Ir-C(1) 1.844(6), Ir-C(2) 1.831(8), C(1)-O(1) 1.169(8), C(2)-O(2) 1.178(10); Ir-Ru-CY 139.4(1), N(2)-Ru-N(4) 82.9(2), Ir-Ru-N(2) 70.6(2), Ir-Ru-N(4) 70.6(1), N(1)-Ir-N(3) 83.7(2), N(3)-Ir-C(1) 90.3(3), C(1)-Ir-C(2) 92.4(3), N(1)-Ir-C(2) 90.7(3), Ru-Ir-Cl 154.77(3). CY: Zentrum des Aren-Liganden.

strukturell charakterisiert wurde (Abb. 3)^[8]. **1a** und **2** sind nahezu gleich aufgebaut. In beiden Komplexen liegen pseudooktaedrisch koordinierte Ruthenium(II)- und quadra-

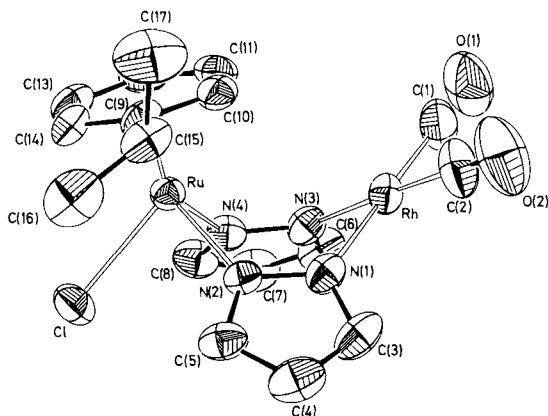
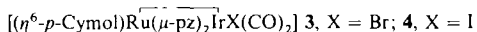


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-N(4) 2.086(3), Ru-N(2) 2.086(3), Ru-Cl 2.397(1), Ru-CY 1.668(2), Rh-N(3) 2.068(4), Rh-N(1) 2.056(4), Rh-C(1) 1.875(5), Rh-C(2) 1.847(5), C(1)-O(1) 1.108(7), C(2)-O(2) 1.127(7); N(2)-Ru-N(4) 84.5(1), N(2)-Ru-Cl 87.0(1), N(4)-Ru-Cl 87.1(1), N(1)-Rh-N(3) 89.1(1), N(3)-Rh-C(1) 90.5(2), C(1)-Rh-C(2) 91.7(2), N(1)-Rh-C(2) 88.8(2). CY: Zentrum des Aren-Liganden.

tisch-planar koordinierte Iridium(I)- bzw. Rhodium(I)-Zentren vor, die über zwei verbrückende Pyrazolyl-Liganden miteinander verbunden sind. Der resultierende sechsgliedrige Ring RuN_4M ($M = Ir, Rh$) liegt in der Bootkonformation vor. Der Ru-M-Abstand schließt eine nennenswerte Metall-Metall-Wechselwirkung aus ($Ru-Ir = 3.6636(4)$ und $Ru-Rh = 3.6153(5)$ Å). Insbesondere der Ru-Cl-Abstand ist in beiden Verbindungen sehr ähnlich: in **1a** beträgt er 2.403(1) und in **2** 2.397(1) Å. Im Isomer **1b** liegt eine von zwei Pyrazolyl-Liganden überbrückte Metall-Metall-Bindung vor ($Ru-Ir = 2.6962(6)$ Å). Betrachtet man die Metall-Metall-Bindung als eine Koordinationsstelle, so wird die pseudooktaedrische Koordinationssphäre des Ruthenium-Atoms durch einen η^6 -koordinierten *p*-Cymol-Liganden vervollständigt; die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Iridium-Atoms durch zwei endständige CO-Liganden und einen bezüglich der Metall-Metall-Bindung ($Ru-Ir-Cl = 154.77(3)^\circ$) zur Aren-Einheit *trans*-ständigen Chloro-Liganden. Der lange Ir-Cl-Abstand von 2.517(2) Å kann mit

dem starken *trans*-Einfluß der Metall-Metall-Bindung erklärt werden^[8]. Aus struktureller Sicht verläuft die Isomerisierung **1a** → **1b** formal über die Wanderung des Chloro-Liganden vom Ruthenium- zum Iridium-Atom, wobei es zu einer starken Stauchung des Ru-Ir-Vektors um ca. 1 Å kommt.

Mischungen der Isomere von **1** reagieren mit NaBr und NaI in Methanol unter Bildung der entsprechenden Bromo-(**3**) bzw. Iodo-Komplexe (**4**). Aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften^[10] nehmen wir an, daß **3** und **4** eine ähnliche Struktur wie **1b** mit einer Ru-Ir-Bindung aufweisen.



Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenzen von **1b**, **3** und **4** sind geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben als die der entsprechenden Schwingungen in der verwandten Verbindung **1a**. Obwohl dieser Befund eine partielle Oxidation von Ir in den ersten genannten Komplexen andeutet und eine kovalente M-M'-Bindung zwischen $d^7\text{-Ru}^{\text{I}}$ - und $d^7\text{-Ir}^{\text{II}}$ -Zentren nicht ausgeschlossen werden kann, so ist die Beschreibung dieser Komplexe mit Metall-Metall-Bindung als $d^6\text{-Ru}^{\text{II}}$ - und $d^8\text{-Ir}^{\text{II}}$ -Zentren mit einer polaren Donor-Acceptor-Bindung von Iridium nach Ruthenium am plausibelsten.

Es ist bemerkenswert, daß sich das Isomerisierungs-gleichgewicht **1a** ⇌ **1b** nur beim Ru-Ir-System einstellt. Weder die homologen Bromo- oder Iodo-Komplexe noch das Ru-Rh-Cl-Analogon zeigen eine derartige Reaktivität, selbst unter drastischeren Bedingungen wie in siedendem Toluol.

Experimentelles

1 und **2**: Durch Lösungen von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) (2.5 mmol) in 25 mL THF oder CH_2Cl_2 wird 3 h Kohlenmonoxid (1 atm) geleitet. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingengt und der Komplex durch Zugabe von Hexan gefällt. Ausbeute: **1**: 75%, **2**: 90%.

3: Zu einer Lösung von **1** (278.0 mg, 0.462 mmol) in 25 mL Methanol werden 131.4 mg (1.277 mmol) NaBr gegeben. Nach 10 min Rühren fällt langsam ein oranger Feststoff aus. Die Suspension wird 1 d gerührt. Der Feststoff wird filtriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 225.0 mg (76%). **4** wird analog dargestellt, Ausbeute 73%.

Eingegangen am 7. März 1991 [Z 4476]

- [1] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 115.
 [2] G. W. Bushnell, D. O. Kimberley Fjeldsted, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, *Organometallics* **4** (1985) 1107, zit. Lit.
 [3] Siehe z. B.: a) W. C. Mercer, R. R. Whittle, E. W. Burkhardt, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **4** (1985) 68; b) M. J. Breen, P. H. Shulman, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, W. C. Fultz, *ibid.* **3** (1984) 782; c) R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* **62** (1982) 75.
 [4] R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 470.
 [5] Die Komplexe $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{cod})]$ wurden dargestellt wie die verwandte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{cod})]$: L. A. Oro, D. Carmona, J. Reyes, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 31.
 [6] Wichtige spektroskopische Daten: **1a**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.72$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.7$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.62 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 2H; H5/3, pz), 6.25 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz): $\delta = 174.5$ (CO). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2066, 1994 (C=O). – **1b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.57$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H5/3, pz), 5.97 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 169.6$ (CO). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2076, 2021 (C=O). – **2**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.70$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 2H; H5/3, pz), 6.21 (t, 2H; H4, pz). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2080, 2010 (C=O). Korrekte C,H,N-Analyse.
 [7] Röntgenstrukturanalysen: Orange (**1a**) und rote (**1b**) Einkristalle wurden aus THF/Hexan- bzw. MeOH/ Et_2O -Lösungen von Gemischen aus **1a** und **1b** erhalten. Kristalldaten von **1a**: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClIrN}_4\text{O}_2\text{Ru}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.861(1)$, $b = 13.759(1)$, $c = 13.220(1)$ Å, $\beta = 101.39(1)^\circ$, $V = 2115.0(3)$ Å³, $Z = 4$; Kristallgröße $0.217 \times 0.340 \times 0.667$ mm, orange, transparente Prismen: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.10$ cm⁻¹. Numerische Absorptionskorrektur (minimale und maximale Transmissionsfak-

toren 0.102 bzw. 0.453. Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit-Monochromator; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, $\omega/2\theta$ -Scan; 9210 gemessene Reflexe, 3679 unabhängig, 3287 beobachtet ($F \geq 5.0\sigma(F)$). Strukturlösung mit Patterson- und Differenzfourier-Methoden. Anisotrope thermische Parameter für alle Nicht-H-Atome. H-Atome gefunden und isotrop verfeinert; 247 Parameter, Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate, SHELX 76 [11]. $R = 0.0286$ und $R_w = 0.0326$. Wichtungsschema $w = k/[\sigma^2(F) + g F^2]$, mit $k = 3.2061$ und $g = 0.000183$. Kristalldaten von **1b**: monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 15.084(2)$, $b = 10.414(2)$, $c = 13.844(2)$ Å, $\beta = 109.07(1)^\circ$, $V = 2055.3(6)$ Å³, $Z = 4$; Kristallgröße $0.418 \times 0.313 \times 0.373$ mm, rote, transparente unregelmäßige Blöcke $\mu(\text{MoK}\alpha) = 73.17$ cm⁻¹. Empirische Absorptionskorrektur (minimaler und maximaler Korrekturfaktor 0.781 bzw. 1.192). Messung, Lösung und Verfeinerung wie für **1a**; 3837 gemessene, 3607 unabhängige und 3492 beobachtete Reflexe, 243 Parameter. $R = 0.0192$ und $R_w = 0.0208$. Wichtungsschema $k = 0.5160$ und $g = 0.000931$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{RhRu}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 12.024(1)$, $b = 13.983(1)$, $c = 12.471(1)$ Å, $\beta = 99.74(1)^\circ$, $V = 2066.5(3)$ Å³, $Z = 4$; Kristallgröße $0.625 \times 0.521 \times 0.612$ mm, orange, transparente Kuben; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.54$ cm⁻¹. Empirische Absorptionskorrektur (minimaler und maximaler Korrekturfaktor 0.917 bzw. 1.112). Messung, Lösung und Verfeinerung wie in [7] beschrieben; 7390 gemessene, 3629 unabhängige, 3536 beobachtete Reflexe ($F \geq 4.0\sigma(F)$); 245 Parameter. $R = 0.0313$, $R_w = 0.0348$. Wichtungsschema $k = 1.0000$ und $g = 0.00001$. Weitere Einzelheiten siehe [7].
 [9] E. Rotondo, S. Lo Schiavo, G. Bruno, C. G. Arena, R. Gobetto, F. Faraoane, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2944, zit. Lit.
 [10] Wichtige spektroskopische Daten: **3**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.58$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H5/3, pz), 5.95 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz): $\delta = 169.9$ (CO). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2077, 2020 (C=O). – **4**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.58$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H5/3, pz), 5.93 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 170.7$ (CO). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2076, 2022 (C=O). Korrekte C,H,N-Analyse.
 [11] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.

Strukturänderungen bei Zweifach-Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon: Aus einer sterisch überfüllten, elektronenreichen Sessel-Verbindung wird ein twist-Dicyanin-Salz **

Von Hans Bock*, Klaus Ruppert, Christian Näther und Zdenek Havlas

Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

p-Benzochinon, das Lehrbuch-Beispiel^[1a] für organische π -Elektronensysteme, bei denen eine reversible Einelektronen-Reduktion^[1b] möglich ist, läßt sich durch vier Dimethylamino-Substituenten „umpolen“^[1c] (Schema 1). Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon kann daher sowohl zum Semichinon-Radikalanion reduziert^[1c] als auch zum Semichinon-Radikalkation^[1c,d] oxidiert werden. Dieses ungewöhnliche Redoxverhalten der sterisch überfüllten und elektronenreichen Verbindung, die positive Ladungen durch Delokalisation in die Dimethylamino-Substituenten stabilisieren kann, war Anlaß, die Strukturen sowohl der schwar-

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

[*] Ständige Adresse:
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften

[**] Strukturen sterisch überfüllt und ladungsgestörter Moleküle, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z. H.) gefördert. – 7. Mitteilung: [11 a].