

schätzt jedoch die Tetramerisierungsenergie. Dies zeigen MP2-Rechnungen, die für H_3SiAl einen zusätzlichen Beitrag von -207 und für Me_3SiAl von -228 kJ mol^{-1} ergaben, der in Einklang mit Resultaten für die Tetramerisierung von AlR ($R = H, F, Cl$), $\Delta\Delta E \approx -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[19], ist. Wenn man einen ähnlichen Effekt auch für tBu_3SiAl annimmt, kann eine Tetramerisierungsenergie von ca. -600 kJ mol^{-1} erwartet werden^[19]. Dieser Wert entspricht einer Bindungsenergie von 150 kJ mol^{-1} pro Elektronenpaar oder Tetraederfläche oder 100 kJ mol^{-1} pro $Al-Al$ -Paar oder Tetraederkante.

Der Vergleich von $[tBu_3SiAl]_4$ mit Al_4R_4 ($R = H, Cl, F, Cp$)^[19] zeigt ein konsistentes Bild. Da für tBu_3SiAl keine π -Delokalisierung $\pi(tBu_3Si) \rightarrow \pi(Al)$ erwartet wird, ist das Tetramer in Übereinstimmung mit den berechneten Abständen ähnlich stark gebunden wie Al_4H_4 (-571 kJ mol^{-1})^[19]. Insbesondere ist Cp_4Al_4 deutlich schwächer gebunden als $[tBu_3SiAl]_4$: In der Cp -Verbindung ist der $Al-Al$ -Abstand relativ groß (exp. 276.9 pm ^[31], ber. 279.6 pm) und die Tetramerisierungsenergie (-160 kJ mol^{-1} , mit MP2) relativ gering. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den experimentellen Befunden: $[tBu_3SiAl]_4$ ist bei 180°C sublimierbar, wogegen sich Cp_4Al_4 in fester Form bei 70°C zersetzt^[20].

$[tBu_3SiAl]_4$ (siehe Abb. 1 unten) ist ein Molekül mit völlig unpolarer (hydrophober) Oberfläche. Es ist daher zu erwarten, daß Kristalle stark fehlgeordnet sind oder sogar plastische Phasen zeigen. Dies könnte auch eine Erklärung für die eingangs erwähnten Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung sein.

$[tBu_3SiAl]_4$ nimmt nach unseren Rechnungen eine Sonderstellung unter den Al^4 -Verbindungen ein: Das Al_4 -Tetraeder zeigt optimale Stabilisierung (fehlende Konkurrenz einer π -Delokalisierung im Monomer) und wird ohne ersichtliche größere sterische Hinderung oder Spannungen durch die Substituenten abgeschirmt.

eingegangen am 24. Oktober 1991 [Z 4986]

CAS-Registry-Nummern:

H_3SiAl , 138540-84-8; $[H_3SiAl]_4$, 138540-85-9; Me_3SiAl , 138540-86-0; $[Me_3SiAl]_4$, 138540-87-1; tBu_3SiAl , 138540-88-2; $[tBu_3SiAl]_4$, 138540-89-3.

- [1] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [2] P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 544.
- [3] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [4] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 335.
- [5] D. J. Swanton, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 163.
- [6] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263–270.
- [7] P. R. LeBreton, S. Urano, M. Shahbaz, S. L. Emery, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3937; T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2366.
- [8] D. J. Swanton, R. Ahlrichs, M. Häser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 329.
- [9] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 227.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1984**, S. 1060.
- [11] K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [12] Es wurden folgende Basissätze verwendet: Al, Si: [11s7p1d/6s4p1d], $\eta(d) = 0.3$ bzw. 0.4 ; C in $R = Me$ und Si-gebunden in $R = tBu$: [8s4p/4s2p], C primär in $R = tBu$: [9s3p/2s1p]; H in $R = H$: [4s/2s], in $R = Me$ und $R = tBu$: [3s/1s]. Die Basissätze für C und H wurden für Neopentan als Modellfall voll energieoptimiert. Für die Si-gebundenen C wurde eine Double-zeta-Basis verwendet, um genügend Flexibilität zur Beschreibung der Si-C-Bindung zu haben.
- [13] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [14] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; MP2 bedeutet die Erfassung der Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung der Störungstheorie, ausgehend vom Hartree-Fock-Grundzustand. Bei unseren Rechnungen wurde nur die Korrelation der Valenzelektronen betrachtet.

[15] Exemplarische Untersuchungen von AlH und Al_4H_4 mit genaueren Methoden [MP2-Gradient, Coupled Cluster (CCSD(T))] zeigten, daß Korrelationseffekte den $Al-Al$ -Abstand nur um 2 pm verringern. Die Bindungsenergie des Tetramers wird in der MP2-Näherung um ca. 50 kJ mol^{-1} unterschätzt. Analoge Verhältnisse sind auch für die hier betrachteten Verbindungen zu erwarten (J. Gauss, persönliche Mitteilung).

[16] tBu_3SiAl hat also nicht die höchstmögliche Symmetrie C_{3v} , da bei dieser Vorgabe für zwei Normalmoden imaginäre Wellenzahlen von 99 cm^{-1} und 27 cm^{-1} erhalten wurden. Die Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_3 , die durch sterische Hinderung der *tert*-Butyl-Gruppen bedingt ist, führt zu einer Energieabsenkung um 20 kJ mol^{-1} . Für $[Me_3SiAl]_4$ und $[tBu_3SiAl]_4$, für die uns Kraftfeldrechnungen nicht möglich waren, wurde auf der Basis dieser Resultate T_d - bzw. T -Symmetrie angenommen.

[17] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557.

[18] Im Rahmen der SCF-Näherung ergab sich als Kraftkonstante der $Al-Si$ -Bindung 100 N m^{-1} in tBu_3SiAl , 94 N m^{-1} in H_3SiAl , 133 N m^{-1} in $[H_3SiAl]_4$.

[19] Eine MP2-Rechnung war uns für $[tBu_3SiAl]_4$ leider nicht möglich.

[20] Aufgrund seiner niedrigen Zersetzungstemperatur (ab -60°C) konnte Cp_4Al_4 bisher nicht in kristalliner Form untersucht werden. C. Dohmeier, H. Schnöckel, unveröffentlichte Resultate.

Idealisiert pentagonal-planar koordiniertes Indium in $[(\mu_5-In)\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$

Von Martin Schollenberger, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler[†]

Die Strukturen von Verbindungen mit Fünffachkoordination eines Zentralatoms sind sich so ähnlich, daß sie problemlos ineinander überführt werden können^[11]. Die idealisierten Koordinationspolyeder, trigonale Bipyramide und quadratische Pyramide, kommen in der Natur nur selten unverzerrt vor^[21]. In fast allen Fällen sind jedoch diese Koordinationsformen energetisch erheblich günstiger als eine pentagonal-planare Anordnung. Pentagonal-planare Koordination wurde daher bisher auch nur dann beobachtet, wenn sie im Sinne einer virtuellen pentagonal-bipyramidalen Struktur gedeutet werden kann^[3–6]. Wir berichten hier über den anionischen Komplex $[(\mu_5-In)\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$ **3**, in dem das Indiumatom in der Mitte eines aus fünf $[Mn(CO)_4]$ -Einheiten aufgebauten Fünfrings sitzt. Während dieser Ring nicht streng eben, sondern in Richtung auf eine Envelope-Konformation verzerrt ist, kann die Koordination des Indiums in der Ringmitte am ehesten als idealisiert pentagonal-planar beschrieben werden. Diese ungewöhnliche Koordinationsform ist hier ausschließlich durch den sterischen Zwang der Einbindung des Indiums in das Zentrum des steifen fünfgliedrigen Rings bedingt.

Metathese-Reaktionen mit dem Ziel Carbonylmanganverbindungen aufzubauen, gehen üblicherweise von leicht verfügbaren $[Mn(CO)_5]$ -Derivaten aus. Aufgrund der hohen inhärenten Stabilität der $[Mn(CO)_5]$ -Einheit werden als Produkte solcher Reaktionen in der Regel daher auch $[Mn(CO)_5]$ -Komplexe erhalten. So reagiert zum Beispiel $InCl_3$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ unter stufenweiser Substitution zu $[(Mn(CO)_5)_nInCl_{(3-n)}]$ ($n = 1–3$)^[17]. Wir konnten nun zeigen, daß anionische Cluster, die aus drei $[Mn(CO)_4]$ -Gruppen aufgebaut sind, in Metathese-Reaktionen zu Derivaten führen, in denen die $[Mn_3(CO)_{12}]$ -Einheit in der Regel erhalten bleibt. So reagiert $[(\mu-H)Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]^{2-}$ mit $InCl_3$ zu $[In\{(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}\}_2]^-$ und $[InCl\{(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}\}\{Mn(CO)_5\}]^{18-}$.

[*] Dipl.-Chem. M. Schollenberger, Dr. B. Nuber, Prof. Dr. M. L. Ziegler [†][+]

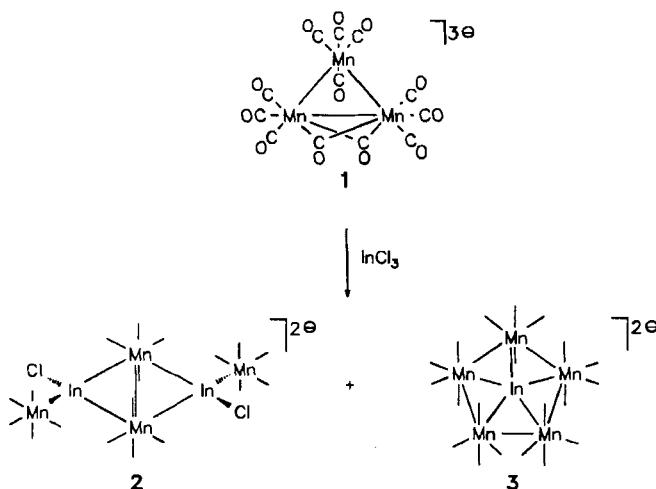
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[+] Verstorben am 30. April 1991 – Rückfragen zur Zuschrift bitte an:

Prof. Dr. G. Huttner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Die vollständig deprotonierte Form von $K_2[(\mu\text{-H})Mn_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$, $K_3[Mn_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{18,9)} \mathbf{1}$, liefert mit einem Überschuß an InCl_3 dagegen vorwiegend das vierkernige Produkt $\mathbf{2}^{[10-12]}$ (Schema 1). In $\mathbf{2}$ sind zwei über Mn-Mn-Bindungen verbundene $[\text{Mn}(\text{CO})_4]$ -Einheiten durch $[(\text{Mn}(\text{CO})_5)\text{InCl}]^-$ -Gruppen überbrückt. Im weiteren Sinne sind diese Brückenliganden als Derivate vom Typ R_2In^- zu Methylen-Brückenliganden R_2C und deren Homologen R_2Si und R_2Sn isoelektronisch^[13-15]. Die Koordi-



Schema 1. Reaktion von $\mathbf{1}$ mit InCl_3 . Die Striche an den Manganatomen von $\mathbf{2}$ und $\mathbf{3}$ symbolisieren terminale CO-Liganden.

nation der Mn-Zentren ist idealisiert oktaedrisch, da die Brückenliganden und die äquatorialen CO-Gruppen annähernd coaxial gebunden sind, so daß die Mn-Atome, die In-Zentren und die äquatorialen CO-Gruppen in einer Ebene liegen. Der Schwerpunkt des Moleküls $\mathbf{2}$ liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, die Substituenten an den Brückenliganden stehen zueinander in *trans*-Stellung und die Mn-Mn-Bindung in $\mathbf{2}$ (316.4(2) pm) führt zu einem vergleichsweise kleinen Mn-In-Mn-Bindungswinkel (72.6(1) $^\circ$).

Als Nebenprodukt bei der Synthese von $\mathbf{2}$ wird $\mathbf{3}^{[10,11]}$ erhalten (Schema 1). $\mathbf{3}$ hat eine sehr ungewöhnliche Struktur (Abb. 1), in der fünf $[\text{Mn}(\text{CO})_4]$ -Einheiten zu einem Ring aus fünf Metallatomen zusammengeschlossen sind; von der Mitte dieses Ringes aus geht das Indium-Zentrum mit allen fünf Manganatomen bindende Wechselwirkungen ein.

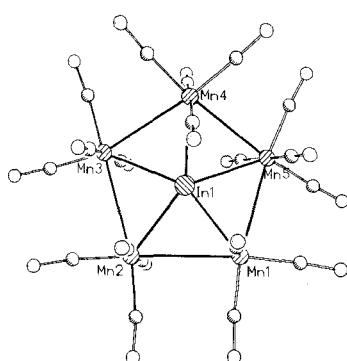


Abb. 1. Struktur von $\mathbf{3}$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: In1-Mn1 265.0(2), In1-Mn2 261.8(3), In1-Mn3 264.6(2), In1-Mn4 265.1(2), In1-Mn5 265.7(2), Mn1-Mn2 320.8(3), Mn1-Mn5 314.2(3), Mn2-Mn3 323.5(3), Mn3-Mn4 317.8(3), Mn4-Mn5 309.5(3); Mn1-In1-Mn2 75.0(1), Mn1-In1-Mn5 72.6(1), Mn2-In1-Mn3 75.8(1), Mn3-In1-Mn4 73.7(1), Mn4-In1-Mn5 71.3(2).

Die Konformation des cyclischen $[\text{Mn}_5(\text{CO})_{20}]$ -Bausteins (isolobal zu C_5H_5 !) entspricht einer flachen Envelope-Anordnung (Torsionswinkel [$^\circ$]: Mn 5-Mn 1-Mn 2-Mn 3 – 7.0; Mn 2-Mn 1-Mn 5-Mn 4 33.1). Die Ebene Mn 3-Mn 4-Mn 5 bildet zur mittelnden Ebene aus Mn 3-Mn 2-Mn 1-Mn 5 einen Winkel von 45 $^\circ$. Die Koordination der Manganatome ist idealisiert oktaedrisch, so daß – bezogen auf den fünfgliedrigen Ring – jeweils zwei CO-Gruppen äquatorial und zwei CO-Liganden axial stehen. Das Indium liegt annähernd im Schwerpunkt des von den fünf Manganatomen aufgespannten Ringes (Abstand 8.5 pm; Abweichung von der besten Ebene: 4.6 pm). Seine Koordination ist damit angenähert pentagonal-planar. Diese ungewöhnliche Koordinationsform ist bei $\mathbf{3}$ ausschließlich die Folge des sterisch rigiden $[\text{Mn}_5(\text{CO})_{20}]$ -„Liganden“.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Vor Benutzung wurden die Glasgeräte mehrmals am Öl pumpen-vakuum evakuiert und mit Argon begast. Die Lösungsmittel wurden unter Schutzgas getrocknet und frisch destilliert verwendet.

$\mathbf{1}$: Nach Literaturvorschrift [8,9] synthetisiertes $K_3[Mn_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ $\mathbf{1}$ enthält 30% KOH. Für die Herstellung von $\mathbf{2}$ und $\mathbf{3}$ wird $\mathbf{1}$ von anhaftendem KOH durch Lösen in Aceton und Filtration abgetrennt, anschließend wird Aceton abgezogen. KOH-freies $\mathbf{1}$ ist pyrophor.

$\mathbf{2}$ und $\mathbf{3}$: Zu 0.58 g (0.94 mmol) $\mathbf{1}$ und 0.87 g (4.10 mmol) wasserfreiem InCl_3 werden bei Raumtemperatur 8.5 mL THF gegeben (sofortiger Farbumschlag von grün nach blau). Die Lösung wird 5 min gerührt, mit 1.5 mL Methanol versetzt und chromatographiert (MPLC-Säule 46 \times 2.6 cm, Kieselgel 40–63 μm , Elutionsmittel THF/Methanol 10/1). Eine gelbe und braune Fraktion, die bisher nicht charakterisiert werden konnten, werden zuerst in geringen Konzentrationen erhalten. Die dritte, violette Fraktion wird mit 100 mg (0.229 mmol) AsPh_4Cl -Monohydrat versetzt, das Lösungsmittel bei 10^{-1} mbar abgezogen und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan/20 mL Essigester/15 mL Aceton aufgenommen. Die violette Mutterlauge wird über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt; bei +4 $^\circ\text{C}$ fällt $2\text{-}(\text{AsPh}_4)_2\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in Form rotbrauner Kristalle aus. Die Kristalle werden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert, dreimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 90 mg (8% bezogen auf eingesetztes $\mathbf{1}$), korrekte Elementaranalyse. Die vierte, braune Fraktion wird mit 50 mg (0.115 mmol) AsPh_4Cl -Monohydrat versetzt, das Lösungsmittel bei 10^{-1} mbar abgezogen und der Rückstand in Essigester aufgenommen, wobei überschüssiges AsPh_4Cl sowie KCl zurückbleiben. Die braune Mutterlauge wird über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt; bei +4 $^\circ\text{C}$ fällt $3\text{-}(\text{AsPh}_4)_2$ in Form dunkelbrauner Kristalle aus, die durch Abdekantieren der Mutterlauge, dreimaliges Waschen mit Diethylether und Trocknen bei 10^{-1} mbar isoliert werden. Ausbeute: 15 mg (2% bezogen auf eingesetztes $\mathbf{1}$), korrekte Elementaranalyse. Auf der Säule verbleibt ein hellbrauner, nicht eluierbarer Rückstand.

Eingegangen am 30. September 1991 [Z 4939]

CAS-Registry-Nummern:

$\mathbf{1}$, 130934-60-0; $\mathbf{2}$ -(AsPh_4)₂·(CH_3)₂CO, 138407-41-7; $\mathbf{3}$ -(AsPh_4)₂, 138407-43-9; In, 7440-74-6; Mn, 7439-96-5.

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 50.
- [2] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 200.
- [4] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351–3361.
- [5] B. F. Hoskins, C. D. Pannan, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 2337–2348.
- [6] S. C. Kokkou, C. J. Cheer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1159–1161.
- [7] A. T. T. Hsieh, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 516–521.
- [8] W. Schatz, H.-P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopoulos, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 453–463.
- [9] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, B. H. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 105–109.
- [10] Spektroskopische Daten von $\mathbf{2}$ und $\mathbf{3}$: $\mathbf{2}$: $2\text{-}(\text{AsPh}_4)_2\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$: UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 264 (39000), 270 (36800), 320 (23300), 570 (8800); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, interner Standard $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, Raumtemperatur): δ = 7.82–7.95 (m, Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, interner Standard $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, Raumtemperatur): δ = 230.6 (s, Carbonyl-C); 135.5, 134.3, 132.0, 122.1 (Phenyl-C); IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2064 st, 2030 st, 1979 sst, 1950 sst, 1887 st, 1869 st ($\text{C}=\text{O}$). $\mathbf{3}$: $3\text{-}(\text{AsPh}_4)_2$: UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 264 (43900), 270 (38300), 342 (22400), 490 (12300); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, interner

- Standard [D₆]Aceton, Raumtemperatur): $\delta = 7.82 - 7.95$ (m, Phenyl-H); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1988 sst, 1968 sst, 1947 st, 1938 st, 1926 st, 1912 st, 1902 st, 1887 m, 1880 m, 1864 m (C=O).
- [11] Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **2** und **3**: **2**-(AsPh₄)₂·(CH₃)₂CO: C₆₉H₄₆O₁₉As₂In₂Cl₂Mn₄, $M = 1849.29$, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 2462.8(8)$, $b = 1521.0(9)$, $c = 2221.1(8)$ pm, $\beta = 117.72(2)$, $V = 7365(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 298$ K, θ -Bereich $3.0^\circ < 2\theta < 52.5^\circ$, 7908 gemessene Reflexe, 4416 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 3850 unabhängige Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), 396 verfeinerte Parameter, $R(R_w) = 0.064$ (0.052). **3**-(AsPh₄)₂: C₆₈H₄₀O₂₀As₂InMn₅, $M = 1716.44$, rhombisch, Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61), $a = 1930(1)$, $b = 2403(1)$, $c = 2922(1)$ pm, $V = 1355(1) \times 10^7$ pm³, $Z = 8$, $T = 298$ K, θ -Bereich $3.0^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$, 12151 gemessene Reflexe, 6410 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 5652 unabhängige Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), 530 verfeinerte Parameter, $R(R_w) = 0.070$ (0.056). Die Messung erfolgte auf einem Siemens-(Nicolet-Syntex)-R 3-Vierkreis-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55887, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von **2**: In1-Mn1 272.5(3), In1-Mn2a 269.2(2), In1-Mn2 265.0(2), In1-Cl1 248.8(4), Mn2-Mn2a 316.4(2), In1-Mn2-Mn2a 54.3(1), In1a-Mn2-Mn2a 53.1(1), Mn2-In1-Mn2a 72.6(1), Mn1-In1-Cl1 100.9(1), Mn1-In1-Mn2 128.8(1), Mn1-In1-Mn2a 130.4(1), Cl1-In1-Mn2a 108.7(1), Cl1-In1-M2 113.9(1).
- [13] W. Schulze, H. Hartl, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 189–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 185–186.
- [14] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 783–789.
- [15] H. Preut, H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 47–53.

Ein Donorkäfig mit zwei Tetrathiafulvalen-Einheiten**

Von Martin Adam, Volker Enkelmann,
Hans-Joachim Räder, Jörg Röhrl und Klaus Müllen*

Das Bis-1,3-dithiol-2-thion-Derivat **1** liefert bei Einwirkung von Phosphorigsäureestern die Tetrathiafulvalen(TTF)-Käfigverbindung **2** (Schema 1)^[11]. Als Folge der starken Verbiegung innerhalb der TTF-Einheit zeigt **2** ein von planaren Tetrathiafulvalen deutlich abweichendes Verhalten bei Ladungsübertragungsreaktionen. Wie wir nun feststellten, erfolgt bei der anodischen Oxidation von **2** eine überraschende Metathese-ähnliche Dimerisierung unter Bildung des „vergrößerten“ Cyclophans **3**. Der Käfig des leicht zugänglichen Makrocyclus **3** besteht aus zwei Hydrochinon- und zwei TTF-Einheiten und wird damit von vier guten Donoren gebildet.

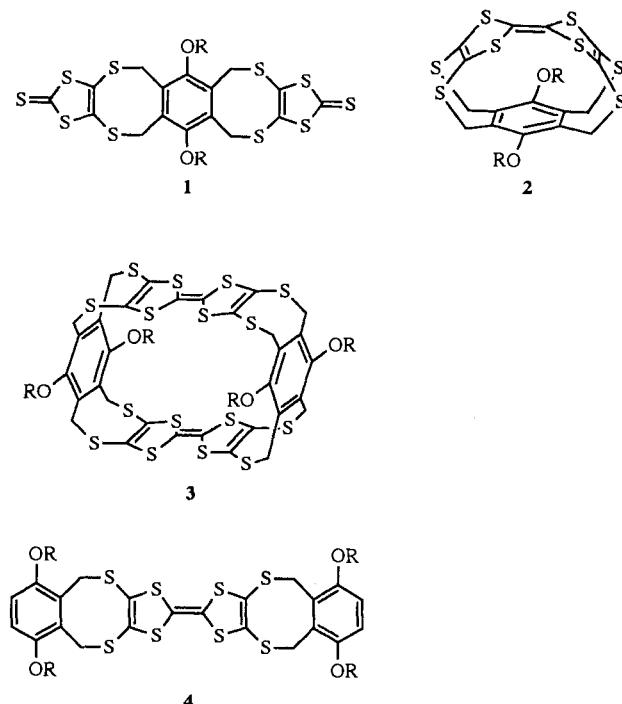
Zur Herstellung von **3** wird der Cyclus **2** in Dichlormethan bei einem konstanten anodischen Potential von 1.0 V elektrolysiert^[22], wobei sich an der Elektrode ein grünschwarzer mikrokristalliner Feststoff abscheidet. Die ESR-spektroskopische Untersuchung einer aus **2a** hergestellten Probe belegt deren paramagnetischen Charakter. Der g -Faktor beträgt 2.0093^[33] und kommt somit dem für gelöste Radikalkationen des TTF-Stammkörpers gefundenen Wert von $g = 2.00838$ nahe^[44].

Wird das Elektrolyseprodukt in Dimethylsulfoxid gelöst, so verschwindet im Laufe von sechs bis acht Stunden die grünschwarze Farbe der Lösung, und es scheidet sich ein gelber, sehr schwerlöslicher Feststoff ab, der aufgrund spektroskopischer Daten^[55] sowie der Kristallstrukturanalyse als **3** identifiziert wurde (**3a**: 53%; **3b**: 44%; **3c**: 47%)^[61]. In den FD-Massenspektren der Verbindungen **3** findet sich im

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Adam, Dr. V. Enkelmann, Dr. H.-J. Räder, Dr. J. Röhrl
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Bereich zwischen m/z 500 und 2000 nur der Molekülpeak (m/z 1148 (100%) für **3a**, 1204 (100%) für **3b** und 1316 (100%) für **3c**)^[71]. Das UV/VIS-Spektrum von **3c** zeigt die Absorptionen der Hydrochinoneinheiten bei $\lambda = 227$ nm ($\epsilon = 47129$) und der TTF-Fragmente bei $\lambda = 307$ (17807), 330 (22578) sowie 422 nm (2632). Die Lage der Absorptionsmaxima steht in guter Übereinstimmung mit denen der acyclischen Referenzverbindung **4** [$\lambda = 227$ nm ($\epsilon = 27855$), 314 nm (16143), 333 nm (15813), 417 nm (2239)], die wir unabhängig hergestellt haben^[81].



Schema 1. Verbindungen 1–3: a, R = Propyl; b, R = Butyl; c, R = Hexyl. 4: R = Hexyl.

Die Kristallstruktur von **3b** (Abb. 1) zeigt^[19], daß die beiden TTF-Einheiten nicht vollständig planar sind. Die Abwinkelung wird hier, im Gegensatz zu **2**, in Richtung des Hohlraumzentrums beobachtet und ist auch erheblich geringer. Insgesamt weist der Makrocyclus eine hantelförmige Gestalt auf und ist somit „selbstfüllend“, da ein größerer innermolekularer Hohlraum vermieden wird^[10]. Die Distanz zwischen den beiden Benzolringen beträgt 11 Å. Demgegenüber liegt der transanulare Abstand zwischen den zentralen Fulvalen-Doppelbindungen der beiden TTF-Einheiten mit 3.8 Å im Bereich von van-der-Waals-Abständen. Bei der im

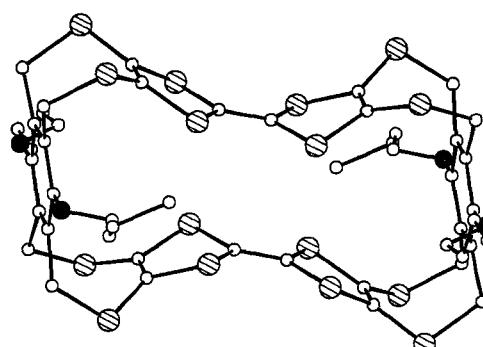


Abb. 1. Kristallstrukturanalyse von **3b**. Weiße Kugeln sind C-Atome, schraffierte S-Atome und schwarze O-Atome.