

nen ein^[14]. Mit Methylacrylat, Methylpropiolat, Dimethylfumarat und Dimethylmaleat liefert es in regiospezifischen und stereospezifischen [2+3]-Cycloadditionen in hohen Ausbeuten die entsprechenden fünfgliedrigen Heterocyclen 7–10^[9].

Die Bildung des Bis(phosphino)nitrilimins 3 demonstriert das Potential der Zinndiazoverbindungen als Vorläufer von Nitriliminen und ermöglichte die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion von Elektrophilen mit Lithiumdiazoverbindungen. Mehr als 30 Jahre liegen zwischen dem ersten experimentellen Hinweis auf ein organisches Nitrilimin und seiner Isolierung. Der entscheidende Schritt dabei war die Stabilisierung dieser 1,3-Dipole durch Heteroatomsubstituenten.

Arbeitsvorschriften

6: Eine Lösung von Bis(trimethylstannyldiazomethan) 2 (278 mg, 0.757 mmol) in 4 mL Acetonitril wurde bei –30 °C zu zwei Äquivalenten Triphenylmethychlorid (421 mg, 1.51 mmol) in 6 mL Acetonitril getropft. Nach einstündigem Röhren bei –30 °C fiel 6 als blaßgelber Feststoff aus, der mehrmals mit Acetonitril gewaschen wurde. Trimethylchlorstannan wurde bei Raumtemperatur im Vakuum (ca. 15 h) entfernt. Das Nitrilimin 6 wurde aus THF/Et₂O umkristallisiert (358 mg, 90%). Als Feststoff ist das Nitrilimin 6 luftstabil, es zersetzt sich jedoch in Lösung oberhalb –20 °C langsam.

Cycloadditionsreaktionen: Eine Lösung des Dipolarophils in THF wurde bei –30 °C zu einer stöchiometrischen Menge des Nitrilimins 6 gegeben. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur kommen und zog dann die Lösungsmittel bei 10⁻² Torr ab. Die Feststoffe 7–10 wurden mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 30. September 1991 [Z 4940]

CAS-Registry-Nummern:

1, 56183-63-2; **2**, 21863-69-8; **3**, 137320-40-2; **4**, 113533-26-9; **5**, 105309-80-6; **6**, 139130-94-2; **7**, 139130-95-3; **8**, 139130-96-4; **9**, 139130-97-5; **10**, 139130-98-6; Methylacrylat, 96-33-3; Methylpropiolat, 922-67-8; Dimethylfumarat, 624-49-7; Dimethylmaleat, 624-48-6; Triphenylmethylchlorid, 76-83-5.

- [1] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691–693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674–676.
- [2] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621–922; c) G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, *102*, 1486–1488 bzw. **1990**, *29*, 1429–1431.
- [3] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [4] a) M. P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5062–5063; b) F. Castan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1253–1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1250–1251; c) F. Castan, A. Baceiredo, D. Bigg, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1801–1807; d) M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6277–6285.
- [5] M. Regitz, G. Mass, *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London, **1986**.
- [6] a) M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1397–1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1350–1351; b) C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1755–1764; c) R. Gleiter, W. Rettig, C. Wentrup, *ibid.* **1974**, *57*, 2111–2124; d) A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2865–2871.
- [7] J. Lorberth, S. H. Shin, H. Donath, S. Wocadlo, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 167–171; b) A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes, J. Lorberth, *ibid.* **1978**, *149*, 297–307.
- [8] M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2954–2959.
- [9] Ausgewählte spektroskopische Daten: 3: ³¹P-NMR (THF): δ = 96.0, 45.5 [d, ⁴J(³¹P, ³¹P) = 9 Hz]; ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 63.3 [d, ¹J(³¹P, ¹³C) = 62.5 Hz, CNJ]; ¹⁴N-NMR (CDCl₃): δ = –191.9 (CNJ); IR (THF): ν = 2047 cm^{–1} (CNJ). 7: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42.2 (CH₂), 62.8 (CH), 156.5 (CN); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 [dd, J = 16.8, 11.4 Hz, 1H, CH₂], 2.6 [dd, J = 16.8, 9.3 Hz, 1H, CH₂], 3.9 [dd, J = 11.4, 9.3 Hz, 1H, CH]. 8: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 115.1 (CH), 134.6 (CCO₂), 155.1 (CN); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.5 (s, 1H, CH). 9: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 59.8 (CCH), 67.7 (NCH), 150.5 (CN); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.1 [d, J = 11.4 Hz, 1H, CCH], 4.3 [d, J = 11.4 Hz, 1H, NCH]. 10: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 57.5 (CCH), 67.6 (NCH), 155.6 (CN); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.5 [d, J = 10.4 Hz, 1H, CCH], 4.2 [d, J = 10.4 Hz, 1H, NCH].
- [10] a) A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7868–7869;

b) M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 201–206.

[11] K. Horchler von Locquenghien, R. Réau, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1192–1193.

[12] Raumgruppe P_{2_1}/c , $a = 17.793(2)$, $b = 10.635(1)$, $c = 17.013(2)$ Å, $\beta = 102.41(1)$ °, $V = 3144.1$ Å³, $Z = 4$, 6343 gemessene Reflexe, 3165 unabhängige beobachtete Reflexe [$F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$], 404 verfeinerte Parameter, $R(F_o) = 0.027$ ($R_w = 0.029$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56010, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

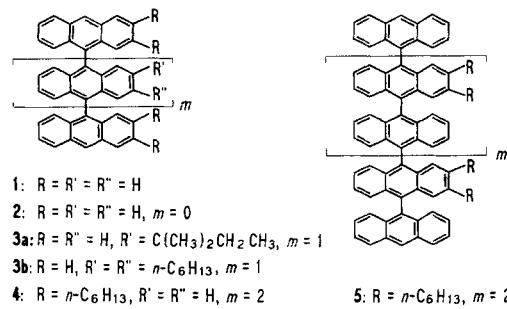
[13] a) P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6397–6399; b) P. Caramella, R. W. Gandour, J. A. Hall, C. G. Deville, K. N. Houk, *ibid.* **1977**, *99*, 385–392, zit. Lit.

[14] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637 und 742–754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–608 bzw. 633–645; b) P. Caramella, P. Grüninger in *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**; c) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3–29; d) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey, E. Spindler, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2192–2213.

Oligo(9,10-anthrylene), organische Verbindungen mit stabilen Hochspinzuständen**

Von Martin Baumgarten, Uwe Müller, Angelika Bohnen und Klaus Müllen*

Stabile Hochspinzustände spielen eine zentrale Rolle bei der Suche nach organischen Festkörpern mit ferromagnetischem Verhalten^[11]. Die „Entkopplung“ einzelner Spins wurde zumeist über π-konjugierte Verbindungen mit sogenannten Nicht-Kekule-Strukturen angestrebt^[21]. Oligo(9,10-anthrylene) 1^[3] sollten schon aufgrund der nahezu orthogonalen Anordnung der einzelnen Anthracenbausteine in ihren ionischen Derivaten Hochspinzustände bilden können. Durch theoretische Untersuchungen konnten wir zeigen, daß eine ferromagnetische Kopplung im Triplet-Dianion des 9,9'-Bianthryls 2 möglich ist^[4, 5]. Während die chemischen und physikalischen Eigenschaften von 2 eingehend beschrieben sind^[5, 6] haben sich höhere Oligo(anthrylene) 1, $m > 0$, bisher der Untersuchung entzogen. Wir berichten hier über die Synthese definierter, löslicher Oligomere bis hin zum Heptamer (3a, 3b, 4, 5). Die cyclovoltammetrische



und ESR-spektroskopische Charakterisierung der Titelverbindungen belegt deren extreme Redoxaktivität sowie vor allem die Möglichkeit der Bildung von Hochspinzuständen.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. M. Baumgarten, Dipl.-Chem. U. Müller, Dipl.-Chem. A. Bohnen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

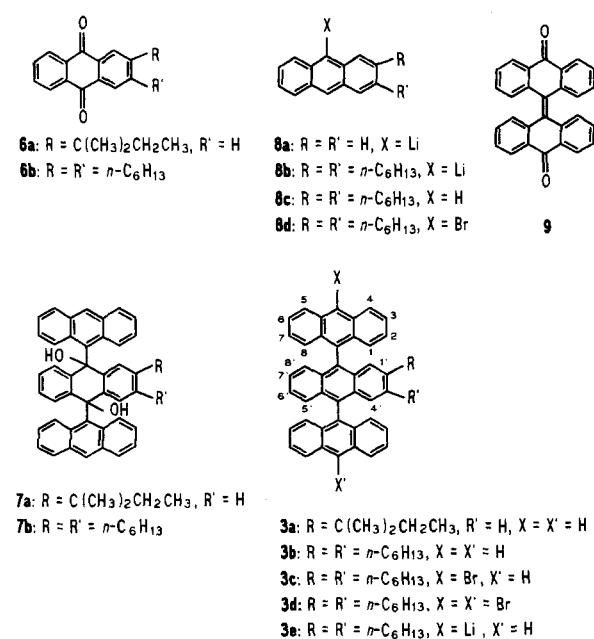
Ausgangsverbindungen zur Synthese der Trimere **3a**, **b** sind die leicht durch ein Standardverfahren^[7] erhältlichen, in den 2- oder 2- und 3-Positionen alkylsubstituierten Anthrachinone **6a** bzw. **6b**^[8], die mit 9-Lithioanthracen **8a** (2 Äquiv., Diethylether, Raumtemperatur, 24 h) die Kupplungsprodukte **7a** bzw. **7b** liefern; deren Umsetzung mit Iodwasserstoff und Unterphosphoriger Säure (Eisessig, Rückfluß, 3 h) ergibt nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel die Trianthrylene **3a** (50%) bzw. **3b** (60%) (Tabelle 1). Das Tetramer **4** entsteht bei der Reaktion

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **3a**–**3d**, **4** und **5** [a].

| |
|---|
| 3a: MS (EI 70 eV): <i>m/z</i> 600.3 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.7 (s, 2 H, H-10), 8.22 (m, 4 H, H-4,5), 7.5 (m, 4 H, H-3,6), 7.35–7.0 (m, 15 H, H-1,2,7,8,1',3',8'), 1.3 (q, 2 H, CH ₂), 0.85 (s, 6 H, CH ₃), 0.35 (t, 3 H, CH ₃). |
| 3b: MS (EI 70 eV): <i>m/z</i> 698.2 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.74 (s, 2 H, H-10), 8.23 (m, 4 H, H-4,5), 7.53 (m, 4 H, H-3,6), 7.46–7.24 (m, 8 H, H-1,2,7,8), 7.11 (m, 4 H, H-5'-8'), 6.95 (s, 2 H, H-1',4'), 2.35 (t, 4 H, CH ₂), 1.25–0.8 (m, 16 H, CH ₂), 0.71 (t, 6 H, CH ₃). |
| 3c: MS (EI 70 eV): <i>m/z</i> 777.3 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.76 (m, 3 H), 8.24 (m, 2 H), 7.67 (m, 2 H), 7.57 (m, 2 H), 7.5–7.11 (m, 12 H), 6.96 (s, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 2.34 (m, 4 H, CH ₂), 1.57–0.8 (m, 16 H, CH ₂), 0.73 (m, 6 H, CH ₃). |
| 3d: MS (EI 70 eV): <i>m/z</i> 856.5 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.75 (m, 4 H, H-4,5), 7.68 (m, 4 H, H-3,6), 7.38 (m, 8 H, H-1,2,7,8), 7.08 (m, 4 H, H-5',6',7',8'), 6.94 (s, 2 H, H-1',4'), 2.36 (t, 4 H, CH ₂), 1.24–0.84 (m, 16 H, CH ₂), 0.72 (t, 6 H, CH ₃). |
| 4: MS (FD 4 kV): <i>m/z</i> 1043.8 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.87 (s, 2 H, H-10), 8.21 (m, 2 H, H-5), 7.99 (s, 2 H, H-4), 7.6–7.15 (m, 22 H, H-6,8,1'-8'), 7.01 (s, 2 H, H-1), 2.83 (t, 4 H, CH ₂), 2.61 (t, 4 H, CH ₂), 1.8–0.94 (m, 38 H, alkyl), 0.67 (t, 6 H, CH ₃). |
| 5: MS (FD 4 kV): <i>m/z</i> 1739.4 (M^+). |

[a] Alle NMR-Spektren wurden in C₂D₂Cl₄ bei 200 MHz und Raumtemperatur gemessen. Die Numerierung der Anthracenpositionen erfolgte nach IUPAC-Nomenklaturregeln.

des 10,10'-Bianthronylidens **9** mit der Lithiumverbindung **8b**^[9] (Diethylether, Raumtemperatur, 24 h), gefolgt von einer Aromatisierung mit Iodwasserstoff/Unterphosphoriger Säure und chromatographischer Reinigung in 31 % Ausbeute (Tabelle 1). Im Gegensatz zur genannten Kupplungs methode führt die zur direkten Aryl-Aryl-Verknüpfung oft nützliche Palladium-katalysierte Reaktion von Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden^[10] im vorliegenden Fall nur zu dimeren Produkten.



Die Bromierung von **3b** ergibt die Bromderivate **3c** (1 Äquiv. Brom, Tetrachlorkohlenstoff, 273 K, 2 h) sowie **3d** (2 Äquiv. Brom, Tetrachlorkohlenstoff, 273 K, 3 h) und eröffnet einen einfachen Zugang zu weiteren höheren Homologen von **1**. So lässt sich **3c** quantitativ in das Lithioderivat **3e** überführen, und dessen anschließende Kupplung mit **6b** liefert nach einer zu den Trimmersynthesen analogen Reaktionssequenz das Heptamer **5**. Eine Isolierung von **5** (Tabelle 1) ist durch Volumenausschlußchromatographie möglich (18%).

Das außergewöhnliche Redoxverhalten der Oligo(9,10-anthrylene) zeigen cyclovoltammetrische Studien (Tabelle 2). **3a** geht reversibel in ein Mono-, Di- und Trikation

Tabelle 2. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale der Oligoanthrylene **2** [12], **3a**, **3b** und **4** [a].

| | $E_{1/2}^1$ | $E_{1/2}^2$ | $E_{1/2}^3$ | $E_{1/2}^4$ | $E_{1/2}^5$ | $E_{1/2}^6$ |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Oxidation | | | | | | |
| 2 | 1.15 [b] | 1.44 [b] | | | | |
| 3a | 1.16 [c] | 1.33 [c] | 1.57 [c] | | | |
| 3b | 1.04 | 1.33 | 1.45 | 2.0 | | |
| 4 | 1.0 | 1.05 | 1.46 | 1.59 | 1.67 | 1.95 |
| Reduktion | | | | | | |
| 2 | –2.17 | –2.39 | –2.92 [d] | –3.04 [d] | | |
| 3a | –2.16 | –2.26 | –2.68 | –2.77 [d] | –2.86 [d] | |
| 3b [f] | –2.15 | –2.25 | | | | |
| 4 | –2.14 | –2.29 | –2.45 | –2.76 [e] | –2.76 [e] | |

[a] Oxidation in CH₂Cl₂, Reduktion in THF, Leitsalz: nBu₄NPF₆, Gold-Arbeitselektrode, Silberdraht als Quasireferenz, Redoxpotentiale reversibler Paare in V vs. gesättigte Kalomelelektrode (Ferroceinching 310 mV), Scangeschwindigkeit v = 100 mV s⁻¹, T = 273 K. [b] v = 2 V s⁻¹, niedrigere Scangeschwindigkeit führt zu Absorption an der Elektrode. [c] v = 1 V s⁻¹, analog zu [b]. [d] elektrochemisch irreversibel, E_{ep} -Angabe. [e] $\Delta E < 80$ mV. [f] Absorption an der Elektrode verhindert die Detektion hochgeladener Spezies.

sowie in ein Mono-, Di- und Trikation über, bei **3b** ist zusätzlich ein Tetrakation erhältlich und bei **4** sogar eine reversible Redoxsequenz nachzuweisen, die in elf (!) sukzessiven Schritten vom Pentaanion bis zum Hexakation reicht (Abb. 1). Die jeweiligen Erstdreduktions- und Erstoxidationspotentiale sind nahezu unabhängig von der Zahl der Wiederholungseinheiten, was eine signifikante konjugative Wechselwirkung zwischen den einzelnen Untereinheiten ausschließt^[11]. Die geringfügige Differenz der Erstoxidationspotentiale von **3a** und **3b** findet ihre Begründung in der unterschiedlichen Anzahl der solubilisierenden und kationenstabilisierenden Alkylsubstituenten.

Die Reduktion der Oligoanthrylene mit Alkalimetall erlaubt die ESR- und ENDOR-spektroskopische Charakterisierung resultierender paramagnetischer Ionen in Lösung. Dabei interessiert primär die Spindichtevertteilung in den

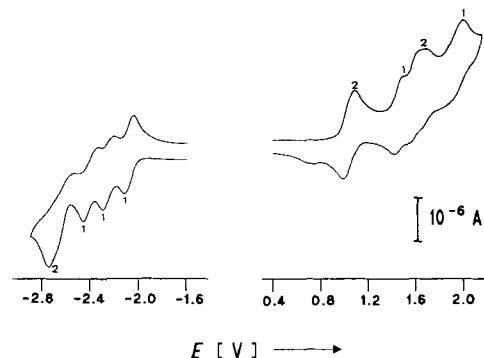


Abb. 1. Cyclovoltammogramm der Oxidation und Reduktion von **4**. Bei den einzelnen Oxidations- und Reduktionsstufen ist angegeben, ob es sich um Ein- oder Zweielektronenübergänge handelt.

Tabelle 3. Kopplungskonstanten α und Anzahl der jeweiligen Protonen im Radikal-anion des Trianthrylens **3b** [a].

| | | | |
|------------|-------------|-------------|-------|
| H-Position | 1,4,5,8 | 2,3,6,7 | 10 |
| αH | 0.286/0.266 | 0.165/0.136 | 0.531 |
| Anzahl n | 2/2 | 2/2 | 1 |

[a] ENDOR/ESR-Messungen erfolgten bei 200 K, Lösungsmittel: MTHF, Zuordnung der Hyperfeinkopplungskonstanten durch Korrelation mit Hückel-MO-Ladungsdichten.

Monoradikalen, d.h. die Spinlokalisierung oder -delokalisierung in Bezug auf einzelne Anthraceneinheiten, und der Nachweis von Triplettzuständen in den Dianionen sowie höhere Spinmultiplizitäten in den höher geladenen Oligomeren. Die Hyperfeinkopplungskonstanten der Ringprotonen des Radikalmonoanions von **3b** (K^+ /Methyltetrahydrofuran (MTHF)) (Tabelle 3) sind denen des Anthracen-Radikal-anions sehr ähnlich^[13] und weisen aufgrund der Symmetrierniedrigung die Nichtäquivalenz der 1,4- und 2,3-Protonen nach. Dieser Befund ist nur mit einer Lokalisierung des Elektronenpins auf einer terminalen Anthraceneinheit von **3b**⁻/ K^+ vereinbar. Auch die Elektronenabsorptionsspektren der Monoanionen von **2**, **3b** und **4** demonstrieren die Beladung jeweils einer Anthraceneinheit: Die korrespondierenden λ_{\max} -Werte sind nahezu unabhängig von der Kettenlänge^[14] und weisen die einzelnen Anthraceneinheiten als unabhängige Elektrophore aus.

Sukzessive Weiterreduktion von **3b**⁻ in gefrorener Lösung ($T = 150$ K) ergibt ESR-Signale, die einem Triplettzu-

stand von **3b**²⁻ ($D = 3.85$ mT)^[5, 15], einem Quartettzustand von **3b**³⁻ ($D = 11.5$ mT)^[16] und einem Triplettzustand von **3b**⁴⁻ ($D = 15.2$ mT) zugeordnet werden müssen (Abb. 2A). Analog sind nach schrittweiser Reduktion von **4** ESR-Signale beobachtbar, die anfangs die Bildung eines Triplettzustands des Dianions **4**²⁻ ($D = 3.6$ mT), später die eines Quartettzustandes von **4**³⁻ ($D = 11.4$ mT) belegen, welcher in einen Quintettzustand von **4**⁴⁻ ($D = 8.9$ mT)^[17] und schließlich in einen Triplettzustand ($D = 14.5$ mT) eines noch höhergeladenen Derivates von **4** überführt werden kann (Abb. 2B). Interessanterweise lässt sich für die Dianionen **3b**²⁻ und **4**²⁻ kein $\Delta m_s = 2$ -Übergang finden, während für die höher geladenen Derivate von **3b** und **4** sowie für **2**²⁻ ein $\Delta m_s = 2$ -Übergang bei halbem Resonanzfeld beobachtbar ist. Übergänge mit $\Delta m_s = 3$ oder 4 konnten bisher nicht detektiert werden, hierzu sind Untersuchungen im L-Band geplant^[16, 17].

Die charakteristischen Nullfeldparameter D ermöglichen für Diradikale eine Abschätzung des gemittelten Abstands der wechselwirkenden Spins durch Punkt-Dipol-Näherung^[18]. Im Falle der Spezies **3b**²⁻ und **4**²⁻ wird dadurch jeweils die Beladung der terminalen Elektrophore angezeigt (**3b**²⁻: $R = 0.89$ nm, **4**²⁻: $R = 0.92$ nm).

Da die Hochspinsysteme Ladungen tragen, sollten sie weniger zu Kupplungsreaktionen neigen als die vielfach untersuchten Neutralradikal und daher chemisch stabiler sein. Weiterführende Untersuchungen wie etwa die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten und der ESR-Spektren bei tiefen Temperaturen (4–300 K) sind im Gange, Voraussetzung ist dabei die selektive Erzeugung einzelner Ladungszustände.

Eingegangen am 19. Oktober 1991 [Z 4979]

CAS-Registry-Nummern:

2, 1055-23-8; **2**⁻, 34471-67-5; **2**²⁻, 42007-24-9; **3a**, 139102-14-0; **3b**, 139102-15-1; **3b**²⁻, 139236-40-1; **3b**²⁻, 139102-16-2; **3b**³⁻, 139236-41-2; **3b**⁴⁻, 139130-61-3; **3c**, 139130-56-6; **3d**, 139130-57-7; **3e**, 139130-58-8; **4**, 139130-59-9; **4**⁻, 139236-43-4; **4**²⁻, 139102-17-3; **4**³⁻, 139341-68-7; **4**⁴⁻, 139236-42-3; **5**, 139130-60-2; **6a**, 32588-54-8; **6b**, 139102-10-6; **7a**, 139102-12-8; **7b**, 139102-13-9; **8a**, 74391-89-2; **8b**, 139102-11-7; **9**, 434-85-5.

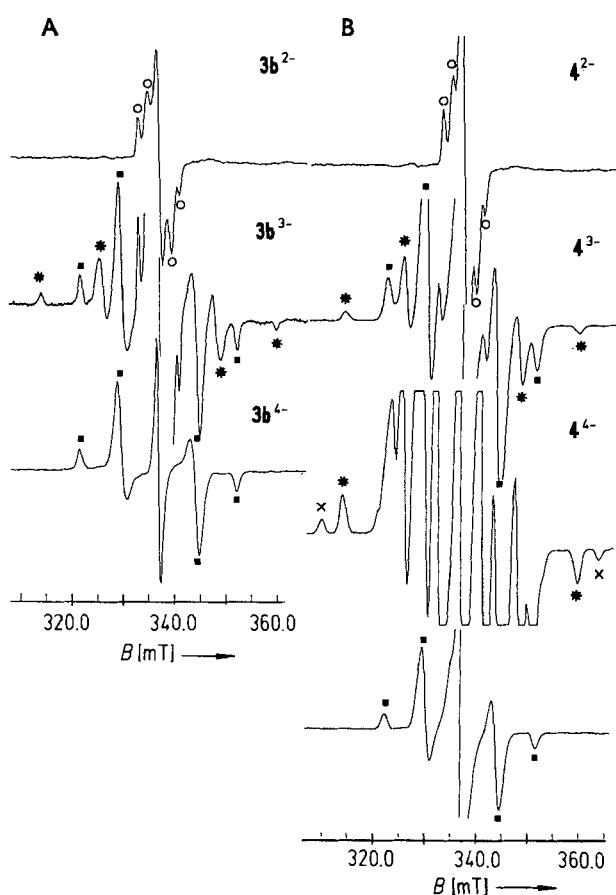


Abb. 2. ESR-Spektren der Anthrylen-Radikal-anionen von **3** und **4** (MTHF/ K^+ /150 K). A: ESR-Spektren für drei Reduktionsstufen von **3**; B: ESR-Spektren für verschiedene Reduktionsstufen von **4**. Es werden jeweils die größten Aufspaltungen eines Spinzustandes ($S = 1, 3/2, 2$) gekennzeichnet: o Diradikal (kleines D), * Triradikal, ■ Diradikal (großes D), x Tetradradikal. Das unterste Spektrum von B lässt sich keinem definierten Redoxzustand zuordnen: **4**⁵⁻ oder **4**⁶⁻. Es weist die Wechselwirkung zwischen zwei ungepaarten Elektronen von benachbarten Anthraceneinheiten nach.

- [1] Proceedings of The Symposium on Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials, Dallas, April 1989; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*.
- [2] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220; T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6412–6421; M. Matashashi, T. Momose, T. Shida, Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, *ibid.* **1990**, *112*, 4700–4702; I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, *ibid.* **1990**, *112*, 4074–4075; S. Murata, H. Iwamura, *ibid.* **1991**, *113*, 5547–5556; J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crospo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *ibid.* **1991**, *113*, 2552–2561.
- [3] A. Subasic-Leitis, Ch. Monte, A. Roggan, W. Rettig, P. Zimmermann, J. Heinze, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4543–4555.
- [4] K. Müllen, M. Baumgarten, N. Tyutulyukov, S. Karabunarliev, *Synth. Met.* **1991**, *40*, 127–136.
- [5] H. Hoshino, K. Kimamura, M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *20*, 193–196.
- [6] M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 502–504; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1985**, *24*, 508–510; J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *175*, 333–342; O. Hammerich, J. M. Saveant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 938–940.
- [7] O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952-, Band 7/3c, **1979**, S. 46.
- [8] Alle neuen Verbindungen ergaben passende spektroskopische Daten und Elementaranalysen (siehe auch Tabelle 1).
- [9] **8b** durch Umsetzung von **8d** mit Butyllithium; **8d** durch allgemeine Verfahren aus **6b**, siehe: A. Roedig, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952-, Band 5/4, **1960**, S. 254; O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952-, Band 7/3c, **1979**, S. 282.
- [10] M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060–1062; U. Fahnstich, K.-H. Koch, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 563–569.
- [11] Dieser Befund ist konsistent mit den Elektronenabsorptionsspektren der neutralen Titelverbindungen (CH_2Cl_2 , 2: $\lambda_{\max} = 391$ nm, **3a**: $\lambda_{\max} = 401$ nm, **3b**: $\lambda_{\max} = 404$ nm, **4**: $\lambda_{\max} = 406$ nm), die nur eine geringe, eventuell durch das unterschiedliche Alkylsubstitutionsmuster bedingte, ba-

- thochrome Verschiebung der längstwelligen Bande mit steigender Kettenlänge zeigen.
- [12] **2** läßt sich in speziellen aprotischen Lösungsmitteln reversibel zum Tetrakarbonat als auch zum Tetraanion beladen [6].
- [13] O. W. Howarth, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4514–4515.
- [14] 2^{+} : $\lambda_{\text{max}} = 669 \text{ nm}$, $3b^{+}$: $\lambda_{\text{max}} = 671 \text{ nm}$, 4^{+} : $\lambda_{\text{max}} = 682 \text{ nm}$ (alle Messungen in THF/K⁺).
- [15] Für das Triplett-Dianion von **2** (K⁺/MTHF/150 K) haben wir einen D-Wert von 15.8 mT gemessen.
- [16] J. Brickmann, G. Kothe, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2807–2814; B. Kirste, H. van Willigen, H. Kurreck, K. Möbius, M. Plato, R. Biehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7505–7513.
- [17] R. D. Dowsing, *J. Magn. Reson.* **1970**, *2*, 332–337; J. A. Novak, R. Jain, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7618–7619; E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G. Smolinsky, *ibid.* **1967**, *89*, 5076–5078; S. I. Weissmann, T. Kothe, *ibid.* **1975**, *97*, 2537–2538.
- [18] A. Carrington, A.-D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, 1967, S. 130.

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, ein Cluster mit pentagonal-bipyramidaler Struktur**

Von Jörg Mielcke und Joachim Strähle*

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Photolyse von $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ in Gegenwart von Metallcarbonylen entstehen Clusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^+ [1-6]$, deren Zusammensetzung vom Elektronenbedarf des Übergangsmetalls M bestimmt wird, das eine stabile Edelgaselektronenkonfiguration anstrebt (qualitative Erklärung der Bindungsverhältnisse siehe^[5]). In der Reihe der bisher von uns strukturell charakterisierten Clusterkatio-

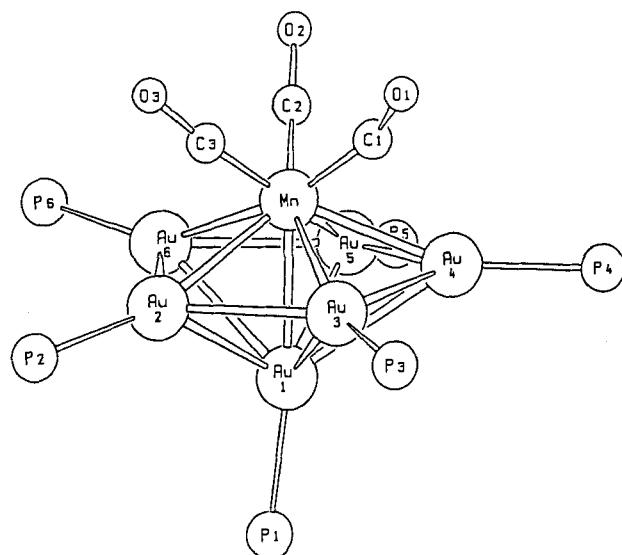


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall [12] (von den Phosphanliganden wurden nur die P-Atome gezeichnet). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Au1-Au2 2.812(1), Au1-Au3 2.864(1), Au1-Au4 2.951(1), Au1-Au5 2.802(1), Au1-Au6 2.917(1), Au2-Au3 2.826(1), Au2-Au6 2.948(1), Au3-Au4 2.861(1), Au4-Au5 2.792(1), Au5-Au6 2.920(1), Mn-Au1 2.618(1), Mn-Au2 2.718(1), Mn-Au3 2.671(2), Mn-Au4 2.649(1), Mn-Au5 2.723(2), Mn-Au6 2.622(2), Mn-C1 1.74(1), Mn-C2 1.78(1), Mn-C3 1.775(8), C1-O1 1.22(2), C2-O2 1.22(1), C3-O3 1.181(9), C1-Au4 2.44(1), C2-Au5 2.56(1); Mn-C1-O1 1.54(1), Mn-C2-O2 1.65.4(9), Mn-C3-O3 1.69.0(7).

* Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. J. Mielcke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

** Clustersynthese durch Photolyse von $[\text{R}_3\text{PAuN}_3]$, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Degussa AG danken wir für Tetrachlorigoldsäure. – 6. Mitteilung: [6].

nen mit den Metallzentren Au_xM ($x = 4-7$) haben wir nun nach dem Au_6M -Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V}(\text{CO})_4]^+ [1^{[6]}$ auch den formel-analogen Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ **2** dargestellt. Interessant ist, daß die Cluster trotz gleicher Gesamt-elektronenzahl verschiedene Strukturen aufweisen. Das Clustergerüst von **1** kann als doppelt überdachte trigonale Bipyramide mit dem Vanadiumatom in äquatorialer Position beschrieben werden, während **2** eine pentagonale Bipyramide bildet, bei der das Manganatom axial angeordnet ist (Abb. 1).

Der Au_6Mn -Cluster **2** entsteht in geringer Ausbeute neben $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ bei der Photolyse einer Lösung von $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF^[4]. Bessere Ausbeuten an **2** erzielt man ausgehend von $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5]^+$. **2** kann nach chromatographischer Abtrennung als PF_6^- -Salz in Form orangefarbener, luftstabiler Kristallplättchen isoliert werden. Im IR-Spektrum erzeugt die $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe zwei Valenzschwingungen bei 1894 und 1838 cm^{-1} . Die Kristallstrukturanalyse^[8] zeigt, daß **2** die für Metallcluster seltene Struktur einer pentagonalen Bipyramide hat. Neben **2** ist nur $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_7]^+$ ^[9] als Metalcluster mit dieser Struktur bekannt. In **2** treten starke Mn-Au-Bindungen auf, die 2.618 bis 2.723 Å lang sind (vergleichbar mit den entsprechenden Werten im Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ ^[4]). Die Au-Au-Abstände (2.792 bis 2.951 Å) liegen im Bereich der Werte, die in homoatomaren Goldclustern^[10] zwischen den peripheren Goldatomen gefunden werden. Gleiche Abstände findet man auch in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_7]^+$ ^[9] sowie in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ ^[4] und in **1**^[6].

Die Au_6 -Gerüste von **1** und **2** können ebenso wie bei den Metallgerüsten Au_xM der anderen bekannten Clusterkationen als Ikosaederfragmente aufgefaßt werden^[5] (Abb. 2). Das Übergangsmetall M befindet sich dabei im Zentrum des unvollständigen Ikosaeders.

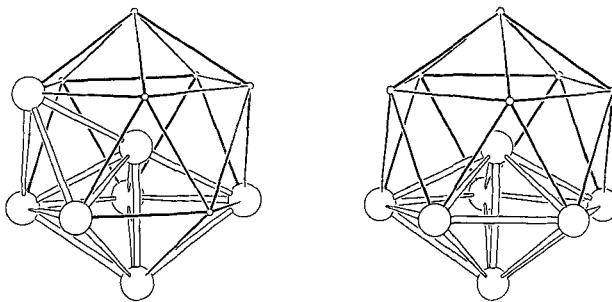


Abb. 2. Darstellung der Clustergerüste Au_6M von **1** (links) und **2** (rechts) als zentrierte Ikosaederfragmente.

2 kann auch als ein Analogon des Cyclopentadienylkomplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ angesehen werden, da das pentagonal-pyramidale $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6]^+$ -Teilgerüst bezüglich Struktur und Bindungsverhalten (Abb. 3) dem Cyclopentadienylliganden ähnlich ist.

Nach unserer Erfahrung bilden die Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^+ [1-5]$ bei gleicher Valenzelektronenzahl des Fragments M(CO)_y den gleichen Strukturtyp, wie die Beispiele $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ ^[5] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ ^[4] sowie $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ^[13] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ ^[11] zeigen. Daß dies bei **1** und **2** nicht der Fall ist, kann aufgrund der Stereochemie und der Bindungsverhältnisse erklärt werden. So zeigen Modellbetrachtungen, daß die elliptische Form von Au_6V in **1** eine geringere Abstoßung zwischen den vier CO-Gruppen und dem $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Teilgerüst bewirkt, als dies bei einer mehr sphärischen Struktur, wie sie beim Au_6Mn -Gerüst vorliegt, der Fall wäre.