

Vanadium(II)-Verbindungen mit Pyridin oder tmeda^[7, 8]. Dies spricht vermutlich für die größere Basizität des dfm-Liganden. Die M-N-Bindung ist nur geringfügig länger als in $[\text{Cr}_2(\text{dfm})_4]$ (durchschnittlich 2.047 Å). Der Vanadium-Vanadium-Abstand und der kleine „FSR“-Wert^[1] (Formal Shortness Ratio) sprechen für eine ziemlich starke Bindung. Der FSR-Wert von 0.808 ist denen in der homologen Reihe mit Metall-Metall-Vierfachbindungen, die 0.814 (Cr), 0.840 (Mo) und 0.838 (W) betragen, sehr ähnlich. Es besteht jedoch ein entscheidender Unterschied in der magnetischen Anisotropie $\Delta\chi$ der M-M-Bindung. Die Änderung der chemischen Verschiebung des Methinprotons ist sehr groß: $\Delta\delta$ beträgt 4.08 relativ zur analogen Nickelverbindung ohne Metall-Metall-Bindung. Der berechnete $\Delta\chi$ -Wert von $7300 \times 10^{-36} \text{ m}^3 \text{ Molekül}^{-1}$ ist der höchste für eine zweiker-nige Verbindung des Typs $[\text{M}_2(\text{dfm})_4]$ bekannte Wert^[19].

Das Elektronenspektrum (in Toluol) zeigt zwei Banden (24 700, 21 300 cm^{-1}) sowie eine Schulter (18 200 cm^{-1}), die nach ersten SCF-X α -SW-Rechnungen^[20] vermutlich den Übergängen $\text{N} \rightarrow \delta$, $\pi \rightarrow \delta^*$ bzw. $\pi \rightarrow \delta$ zuzuordnen sind. Sie liegen am Rande einer stark ansteigenden Absorption im UV, die vermutlich aus einem oder mehreren $\text{L} \rightarrow \text{M}$ -Charge-Transfer-Übergängen resultiert.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Inertgas (Argon) mit trockenen und Sauerstoff-freien Solventien durchgeführt. $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$ wurde durch Reduktion von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ [21] (0.80 g, 2.14 mmol) mit einem Äquivalent NaHBET_3 in 20 mL THF bei -70°C sowie anschließender Zugabe einer kalten Suspension von $\text{Li}(\text{dfm})$ (4.28 mmol) in 20 mL THF dargestellt. Anschließend wurde die rote Lösung 30 min bei einer Badtemperatur von 20°C gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 35 mL Toluol extrahiert und die Lösung 12 h auf -70°C gekühlt. Die ausgefallenen langen, faserförmigen, kupferfarbenen Kristalle werden abfiltriert und schnell mit kleinen Portionen Hexan gewaschen (0.55 g, 52% Ausbeute). Beim Umkristallisieren aus mit Hexan überschichtetem Toluol bilden sich rote blockförmige Kristalle von $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$.

Beide kristallinen Formen ergaben identische NMR-Spektren, wobei die Spektren der kupferfarbenen Kristalle geringfügige Mengen an Toluol anzeigen. Die Verbindung ist diamagnetisch (NMR). ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.99$ (s, CH_3), 6.00 und 6.63 (d, C_6H_4), 10.24 (s, NCHN). UV/VIS (Toluol): λ_{max} [nm] = 550 (b, sh), 470, 405.

Eingegangen am 14. Januar 1992 [Z 5120]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{V}_2(\text{dfm})_4]$, 140633-84-1; $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$, 140633-85-8; $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, 19559-06-9; $\text{Li}(\text{dfm})$, 75344-35-3.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 1. Aufl., Wiley, New York, 1982, 2. Aufl. im Druck.
- [2] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3652–3653.
- [3] a) F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7886–7891; b) F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 560–561.
- [4] F. A. Cotton, M. P. Diebold, I. Shim, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1510–1516.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, S. 675–676.
- [6] Weitere Diskussionen siehe beispielsweise F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llusa, E. Libby, C. A. Murillo, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3423–3428, zit. Lit.
- [7] a) Lit. [6]; b) F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Ing. Cienc. Quím.* **1985**, 9, 1–2. c) F. A. Cotton, E. Libby, C. A. Murillo, G. Valle, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 306–310. d) F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 141, 91–98. e) F. A. Cotton, L. M. Daniels, M. L. Montero, C. A. Murillo, unveröffentlicht.
- [8] Siehe beispielsweise a) P. Dapporto, F. Mani, C. Mealli, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1323–1329; b) J. J. H. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6878–6880; c) J. J. H. Edema, W. Stauthamer, F. van Bolhuis, S. Gambarotta, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1302–1306; d) J. J. H. Edema, A. Meetsma, F. van Bolhuis, S. Gambarotta, *ibid.* **1991**, 30, 2056–2061; e) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, N. Veldman, *ibid.* **1991**, 30, 2062–2066; f) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, S. Hao, C. Bensimon, *ibid.* **1991**, 30, 2584–2586.
- [9] F. A. Cotton, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [10] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 594–601.
- [11] F. A. Cotton, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] F. A. Cotton, T. Ren, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3675–3679.

- [13] F. A. Cotton, T. Ren, J. L. Eglin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2559–2563.
- [14] J. L. Bear, C.-L. Yao, R. S. Lifsey, J. D. Korp, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 336–340.
- [15] F. A. Cotton, R. Poli, *Polyhedron* **1987**, 6, 1625–1628.
- [16] F. A. Cotton, M. Matusz, R. Poli, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1144–1154.
- [17] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7077–7083.
- [18] Kristalldaten für $\text{V}_2\text{N}_8\text{C}_{60}\text{H}_{60} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, $T = 298 \text{ K}$: $M_r = 1087.2$, Raumgruppe $P4/n$, $a = 13.214(6)$, $c = 17.427(5) \text{ Å}$, $V = 3043(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.19 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 29.4 \text{ cm}^{-1}$, Rigaku AFC5R, $4^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, 4971 gemessene Reflexe; 2282 unabhängig, 1179 mit $I > 3\sigma(I)$. Absorptionskorrektur (ψ -Scans) sowie Korrektur für einen Gesamtintensitätsabfall von 14.4% wurden durchgeführt. Die Struktur wurde ausgehend von der homologen Struktur von $[\text{W}_2(\text{dfm})] \cdot \text{Toluol}$ [9] verfeinert. Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren des Methin-H-Atoms wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Positionen der anderen H-Atome wurden berechnet. Fehlgeordnete Solvensmoleküle liegen auf der vierzähligen Achse zwischen den Metallkomplexen. Die Toluolmoleküle wurden als zwei starre Gruppen mit in entgegengesetzte Richtung entlang der vierzähligen Achse weisenden Methylgruppen behandelt. Die letzten Verfeinerungszyklen konvergierten bei $R(R_w) = 0.049$ (0.068). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] Die magnetische Anisotropie wurde mit der McConnell-Gleichung $\Delta\delta = \Delta\chi [(1 - 3\cos^2\theta)/12\pi r^3]$ mit $\Delta\delta = 4.08$, $\theta = 90^\circ$, $r = 3.62 \text{ Å}$ berechnet. Siehe Lit. [9] für weitere Diskussionen.
- [20] Die SCF-X α -SW-Rechnungen wurden für das Modellsystem $[\text{V}_2(\text{HNCHNH})_4]$ durchgeführt und werden an anderer Stelle diskutiert. Siehe auch die Arbeiten über $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ in M. D. Hopkins, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 959–963.
- [21] L. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135–140.

Eintopfsynthese neuer Tricarbonylchrom-Komplexe von Makrocyclen und -bicyclen mit Areneinheiten: Synthese und Struktur eines Cr^0Cu_2 -Cryptats**

Von Marie-Thérèse Youinou*, Jean Suffert* und Raymond Ziessel*

Der Synthese von Polyaza-Rezeptormolekülen mit großen Hohlräumen, die als Wirte für Metall-Ionen mit diesen zweier- oder mehrkernige Komplexe bilden können^[1, 2], wird seit kurzem im Hinblick auf die Entwicklung supramolekularer Katalysatoren^[3] große Aufmerksamkeit geschenkt. So liefert die Kondensation von Tris(2-aminoethyl)amin (tren) mit Dicarbonylverbindungen zu Schiff-Basen in guten Ausbeuten N_8 -Cryptanden^[4]. Obwohl über Makrocyclen, die ausgehend von bifunktionellen Metallkomplexen synthetisiert wurden, bereits berichtet wurde^[5, 6], sind entsprechende Makrobicyclen bislang noch nicht dargestellt worden. Die Verwendung solcher Untereinheiten könnte zu neuen photochemisch und elektrochemisch aktiven chiralen Cryptanden führen. Wir haben kürzlich über neuartige „molekulare Pinzetten“ auf der Basis von chiralen Arentricarbonylchrom-

[*] Dr. M.-T. Youinou

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
UA au CNRS n° 424, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Straßburg (Frankreich)

Dr. J. Suffert

Laboratoire de Pharmacologie Moléculaire
UPR au CNRS n° 421, Centre de Neurochimie
5, rue Blaise Pascal, F-67084 Straßburg Cedex (Frankreich).

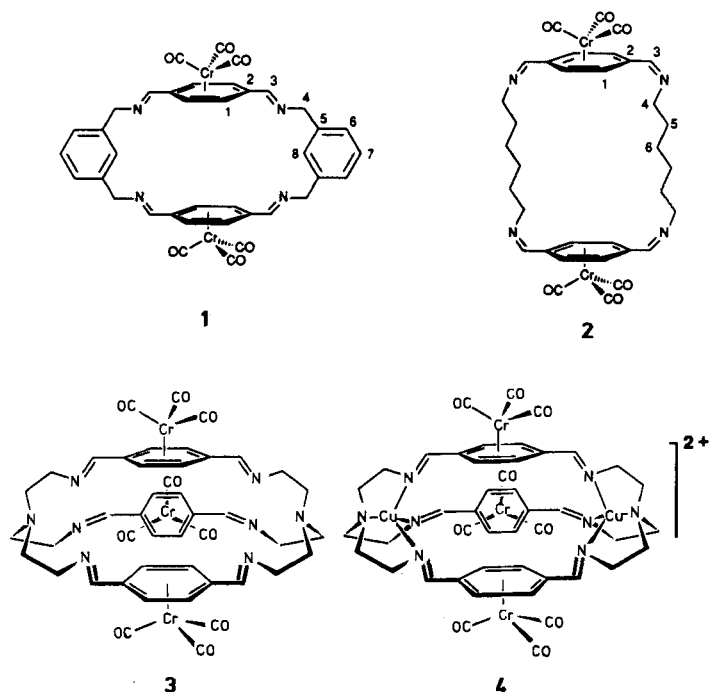
Dr. R. Ziessel

Ecole Européenne des Hautes Etudes des
Industries Chimiques de Strasbourg
IPCMS/GMI, URM au CNRS n° 46
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Straßburg Cedex (Frankreich)

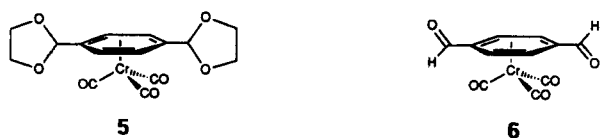
[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. R. Z. dankt Prof. J. M. Lehn für seine Unterstützung.

Untereinheiten berichtet. Die Komplexbildung dieser Liganden mit Rhodium(I)^[7] und Kupfer(I)^[8] sowie ihr photochemisches^[9] und elektrochemisches^[10] Verhalten wurde ebenfalls untersucht.

Wir beschreiben nun einen sehr effizienten Weg zu den makrocyclischen Liganden **1** und **2**, dem makrobicyclischen Liganden **3** und dem neuen Trichrom(o)-Dikupfer(I)-Cryptat **4** über die Kondensation von Aminen mit Terephthalaldehyd-tricarbonylchrom.



Durch Umsetzung äquimolarer Mengen 1,3-Bis(aminomethyl)benzol und dem Chrom(o)-Komplex **6** (hergestellt aus der Vorstufe **5**^[11]) in Chloroform erhält man nach Umkristallisation in 75% Ausbeute den reinen Makrocyclus **1**. Führt man die Reaktion in wasserfreiem THF aus, wird ebenfalls der Makrocyclus **1** erhalten (55% Ausb.). Das ¹H-



NMR-Spektrum zeigt dann ein zusätzliches, vier Protonen entsprechendes Singulett bei $\delta = 10.92$. Dieses Signal verschwindet bei Zugabe von D₂O; die Schnelligkeit des H-D-Austausches legt nahe, daß zwei Wassermoleküle vorhanden sind, die mit dem Makrocyclus über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Alkylidenamin-Einheiten in schwacher Wechselwirkung stehen. Die deutliche Entschirmung der Wasserprotonen deutet auf die Bildung eines Einschlußkomplexes hin, bei dem sich beide Wassermoleküle im Hohlraum des Rezeptors befinden^[12]. Die Wasserprotonen sollten dann im Anisotropiekegel der Arentricarbonylchrom-Einheiten liegen. Unseres Wissens ist dieser Effekt hier ungewöhnlich stark; beobachtet wurde er bereits mit einem sphäroidalen makrotricyclischen Liganden in diprotonierter Form. Die Entschirmung der Protonen ($\delta = 7.32$) war jedoch viel geringer^[12c]. Es ist auch erwähnenswert, daß

die Kondensation von 1,3-Bis(aminomethyl)benzol mit Terephthalaldehyd in wasserfreiem THF zum erwarteten Makrocyclus führt. Dieser polymerisiert allerdings nach wenigen Stunden und sogar bei tiefen Temperaturen (-30°C). Dies zeigt, daß die Koordination von Tricarbonylchrom-Gruppen, vermutlich aufgrund elektronischer^[13a] und sterischer Effekte, die Alkylidenamin-Bindungen stabilisiert. Überraschenderweise führt auch die Verwendung eines flexiblen Diamins wie 1,6-Diaminohexan zum erwarteten Makrocyclus **2** in hervorragender Ausbeute (75%).

Der Makrobicyclus **3** wird durch Zugabe des Dialdehyds **6** (drei Äquivalente) zu einer Lösung von tren (zwei Äquivalente) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Die Fällung des entsprechenden makrobicyclischen Hexaamins aus der Reaktionsmischung liefert einen gelben Feststoff (95% Ausb., $\lambda_{\text{max}} = 430.4 \text{ nm}$, $\epsilon = 6600$). Interessanterweise erfordert eine solche Eintopf-Cyclisierung, bei der sechs Bindungen gleichzeitig geknüpft werden, keine große Verdünnung, da das erwartete Produkt aus der Reaktionsmischung ausfällt.

Setzt man den Cryptanden **3** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ ^[14] im Molverhältnis 1:2 um, so erhält man den orange-roten Komplex **4** (85% Ausb., $\lambda_{\text{max}} = 448.4 \text{ nm}$, $\epsilon = 12000$), der vollständig charakterisiert werden konnte. Insbesondere unterscheidet sich dessen ¹H-NMR-Spektrum stark von dem des Makrobicyclus **3**. Die Signale der Alkylidenamin-, der komplexierten aromatischen und der Methylenprotonen in α -Stellung zu den Alkylidenamin-Gruppen sind tieffeldverschoben, die Signale der Methylenprotonen in α -Stellung zu den Brückenkopf-Stickstoffatomen dagegen werden nicht beeinflusst. Die deutlichste Verschiebung ($\Delta\delta = 0.42$) wird für die Alkylidenamin-Protonen aufgrund der Koordination der Cu^I-Ionen beobachtet. Darüber hinaus ist auch die Absorptionsbande von $\nu(\text{C}=\text{N})$ aufgrund der Komplexbildung des Kupfers um 30 cm^{-1} verschoben, was auch schon bei verwandten Verbindungen^[8] und im Falle von Kupfer(I)-Komplexen mit Schiff-Basen^[15] beobachtet worden ist.

Die Kristallstruktur des Cryptats **4** wurde ebenfalls bestimmt^[16] (Abb. 1). Der Hohlraum des Hexaamins hat eine gestreckte ellipsoidale Form, der Abstand zwischen den Brückenkopf-Stickstoffatomen N1 und N4 beträgt $11.041(9) \text{ \AA}$. Die beiden Kupferatome sind $6.655(1) \text{ \AA}$ voneinander entfernt und liegen innerhalb des Hohlraumes, die drei Chromatome spannen außerhalb des Hohlraums ein Dreieck auf ($\text{Cr1} \cdots \text{Cr2} \ 6.349(2)$, $\text{Cr1} \cdots \text{Cr3} \ 7.415(2)$, $\text{Cr2} \cdots \text{Cr3} \ 7.217(2) \text{ \AA}$). Jedes Kupfer(I)-Ion ist in gleicher Weise verzerrt tetraedrisch von drei Alkylidenamin-Stickstoffatomen ($\text{Cu1-N2} \ 1.949(6)$, $\text{Cu1-N6} \ 1.983(6)$, $\text{Cu1-N7} \ 2.053(6)$, $\text{Cu2-N5} \ 1.985(6)$, $\text{Cu2-N3} \ 1.995(6)$, $\text{Cu2-N8} \ 2.020(6) \text{ \AA}$) und von einem weiter entfernten Brückenkopf-Stickstoffatom ($\text{Cu1-N1} \ 2.207(6)$ und $\text{Cu2-N4} \ 2.184(6) \text{ \AA}$) koordiniert. Wie zu erwarten, ist die Koordinationsgeometrie der drei Chromatome derjenigen im eng verwandten Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[17] sehr ähnlich. Darüber hinaus ist die mittlere Ebene durch den Phenylring mit C13 bis C18 ungefähr senkrecht zu den Ebenen, in denen die Phenylringe mit C25 bis C30 ($89.4(3)^\circ$) und C37 bis C42 ($82.3(3)^\circ$) liegen. Interessanter ist, daß die zentrale Aren-tricarbonylchrom-Einheit verzerrt ist, wie der Winkel von $165.5(2)^\circ$ zwischen den mittleren, durch die an Cr3 und Cr2 koordinierten Phenylringe (C25 bis C30 bzw. C37 bis C42) verlaufenden Ebenen zeigt. Dieses Komplexfragment hat daher keine dreizählige Achsensymmetrie. Vergleicht man damit die etwa D_3 -symmetrische Struktur^[4c] des gleichen makrocyclischen Hexaaminliganden, bei der Koordination an zwei Ag⁺-Ionen, so kann man den Tricarbonylchrom-Einheiten einen spezifischen Einfluß auf die Gesamtkonformation des Zentrums zusprechen.

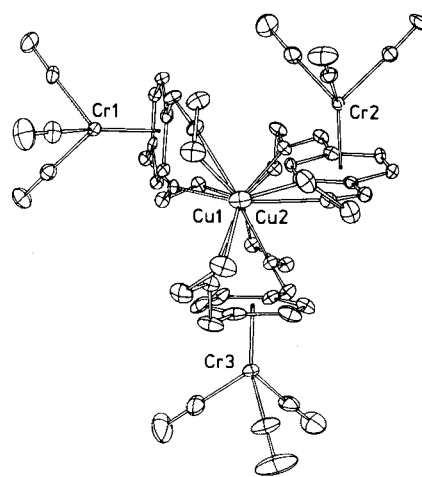
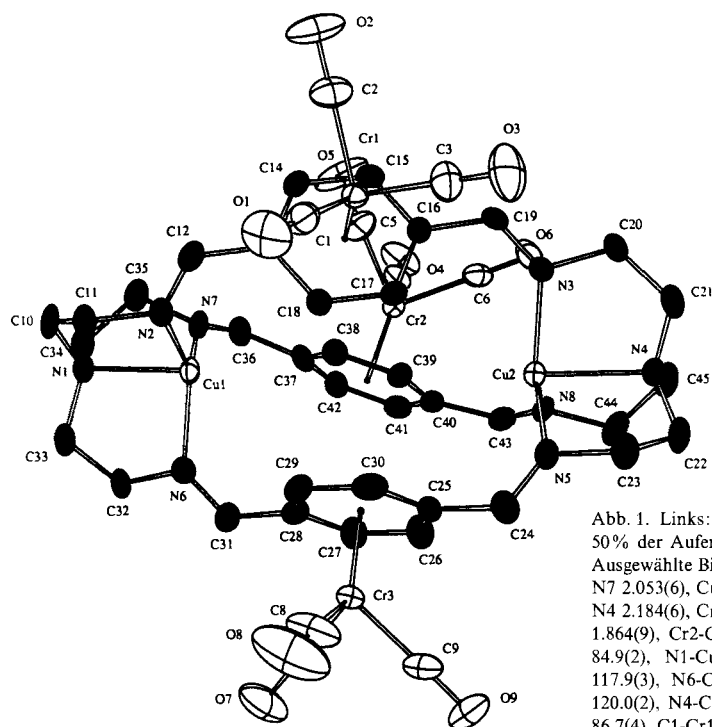


Abb. 1. Links: Struktur von $4 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall (ORTEP, Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Wasserstoffatome nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu1-N2 1.949(6), Cu1-N6 1.983(6), Cu1-N7 2.053(6), Cu1-N1 2.207(6), Cu2-N5 1.985(6), Cu2-N3 1.995(6), Cu2-N8 2.020(6), Cu2-N4 2.184(6), Cr1-C1 1.846(9), Cr1-C2 1.849(9), Cr1-C3 1.847(9), Cr2-C4 1.860(9), Cr2-C5 1.864(9), Cr2-C6 1.862(9), Cr3-C7 1.831(1), Cr3-C8 1.821(1), Cr3-C9 1.821(1); N1-Cu1-N2 84.9(2), N1-Cu1-N6 85.6(2), N1-Cu1-N7 82.4(2), N2-Cu1-N6 128.9(3), N2-Cu1-N7 117.9(3), N6-Cu1-N7 110.4(3), N3-Cu2-N4 85.6(2), N3-Cu2-N5 126.3(3), N3-Cu2-N8 120.0(2), N4-Cu2-N5 85.7(2), N4-Cu2-N8 84.9(2), N5-Cu2-Cu2-N8 111.7(3), C1-Cr1-C2 86.7(4), C1-Cr1-C3 89.6(4), C2-Cr1-C3 89.0(4). Rechts: Blickrichtung entlang der Verbindungsachse der Brückenkopf-Stickstoffatome.

Der Cryptand **3** ist der erste Käfigligand, der aus einem bifunktionellen Metallkomplex hergestellt worden ist. Das Cryptat **4** ist ein neuartiger Fünfkernkomplex, der aus zwei eingeschlossenen Kupfer(I)-Ionen und drei photochemisch und/oder elektrochemisch aktiven Komplexfragmenten in der Peripherie des molekularen Hohlraumes aufgebaut ist. Auch die Synthese optisch aktiver Rezeptoren mit chiralen Arentricarbonylchrom-Einheiten zur enantioselektiven Erkennung chiraler Moleküle scheint somit möglich.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Inertgas und mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln ausgeführt.

1: Zu einer Lösung von frisch destilliertem 1,3-Bis(aminomethyl)benzol (0.25 g, 1.85 mmol) in 40 mL wasserfreiem CHCl_3 gibt man unter Argon bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min eine Lösung von **6** (0.5 g, 1.85 mmol) in 40 mL CHCl_3 . Nach 96 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in heißem THF aufgenommen und bei -30°C ca. 12 h gelagert. Der orangefarbene Feststoff wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 75%.

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 428.6 (2500), 326.4 (11000), 229.2 (36000). $^1\text{H-NMR}$ (Bezeichnung der Atome siehe Formel 1) (200.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C): δ = 4.90 (s, 8H; CH_2 , H4), 6.21 (s, 8H; H1), 7.17 (d, 4H, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz; H6), 7.30 (t 2H, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz; H7), 7.59 (s, 2H; H8), 8.11 (s, 4H; H3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C): δ = 65.25 (C4), 94.64 (C1), 104.47 (C2), 127.18 (C6), 127.57, 129.76 (C7 oder C8), 142.41 (C5), 160.79 (C3), 234.06 (CO). MS (FAB⁺, *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix): m/z 741.3 (M^+ + H), 656.3 (M^+ - 3CO), 572.3 (M^+ - 6CO), 519.2 (M^+ - 6CO - Cr - H). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960 (CH_2), 1980, 1915 (C=O), 1610 (C=N). – Korrekte C,H,N-Analyse.

2: Unter Argon gibt man bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 1,6-Diaminohexan (108 mg, 0.926 mmol) in 20 mL wasserfreiem THF langsam eine Lösung von **6** (250 mg, 0.926 mmol) in 15 mL THF. Nach 24 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus THF/ Et_2O umkristallisiert. Der tieforange Feststoff wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 95%.

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 423.8 (4100), 327.4 (14900), 232.0 (47200). $^1\text{H-NMR}$ (Bezeichnung der Atome siehe Formel 2) (200.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 1.39 (m, 8H; H6), 1.67 (m, 8H, H5, 3.58 (t, 8H, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, H4), 5.85 (s, 8H; H1), 7.84 (s, 4H; H3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 27.72 (C6), 31.46 (C5), 61.83 (C4), 92.24 (C1), 102.13 (C2), 157.32 (C3), 232.08 (CO). MS (FAB⁺): m/z 701.0 (M^+ + H), 565.1 (M^+ - 3CO). IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (CH_2), 1980, 1915 (C=O), 1610 (C=N). – Korrekte C,H,N-Analyse.

3: Unter Argon gibt man bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von Tris(2-aminoethyl)amin (0.105 g, 0.715 mmol) in 30 mL wasserfreiem CH_3CN innerhalb von 2 h eine Lösung von **6** (0.290 mg, 1.07 mmol) in 15 mL CH_3CN . Während der Zugabe ändert sich die Farbe der Lösung nach orange und es fällt rasch ein gelber Feststoff aus. Nach 15 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Hexan bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute 95%.

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 430.4 (6600), 331.4 (26000), 229.6 (75000). $^1\text{H-NMR}$ (200.2 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 2.68 (m, 12H; CH_2), 3.72 (m, 12H; CH_2), 5.55 (s, 12H; komplexierte arom. H), 7.77 (s, 6H; N=CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C): δ = 51.67, 57.11, 93.51, 103.50, 157.38, 233.15. MS (FAB⁺, *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix): m/z 995.1 (M^+ + H), 911.2 (M^+ - 3CO + H), 859.2 (M^+ - 3CO + H), 827.2 (M^+ - 6CO + H). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2965 (CH_2), 1968, 1905 (C=O), 1655 (C=N). – Korrekte C,H,N-Analyse.

4: Unter Argon gibt man bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung des Makrocyclus **3** (50 mg, 0.05 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 eine farblose Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (33 mg, 0.1 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_3CN . Aufgrund der raschen Komplexbildung von Cu^I färbt sich die Lösung augenblicklich dunkelrot. Nach 48 h wurde die Lösung über Celite filtriert und durch langsame Diffusion von Pentan wurden Kristalle von Komplex **4** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute 86%.

UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 448.4 (12000), 332.2 (34000), 217.2 (11800). $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 3.08 (m, 12H; CH_2), 3.79 (m, 12H; CH_2), 5.98 (s, 12H; komplexierte arom. H), 8.19 (s, 6H; N=CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 51.68, 60.77, 91.37, 101.66, 161.81, 238.83. MS (FAB⁺, *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix): m/z 1220.6 (M^+ - ClO_4), 1084.7 (M^+ - ClO_4 - $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 948.8 (M^+ - $2\text{Cr}(\text{CO})_3$), 812.9 (M^+ - ClO_4 - $3\text{Cr}(\text{CO})_3$), 713.0 (M^+ - 2ClO_4 - $3\text{Cr}(\text{CO})_3$), 649.1 (M^+ - ClO_4 - 2ClO_4 - $3\text{Cr}(\text{CO})_3$ - Cu). IR (CH_3CN): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1970, 1920 (C=O), 1625 (C=N). Korrekte C,H,N-Analyse für $[\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{Cr}_3\text{N}_8\text{O}_9\text{Cu}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Eingegangen am 14. Dezember 1991 [Z 5072]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141249-72-1; **2**, 141249-73-2; **3**, 141249-74-3; **4**, 141249-76-5; **4** · 0.5 CH_2Cl_2 , 141249-77-6; **6**, 57560-53-9; 1,3-Bis(aminomethyl)benzol, 1477-55-0; 1,6-Diaminohexan, 124-09-4; Tris(2-aminoethyl)amin, 4097-89-6.

[1] a) J. P. Lecomte, J. M. Lehn, D. Parker, J. Guilhem, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 296–298; b) J. Comarmond, B. Dietrich, J. M. Lehn, R. Louis, *ibid.* **1985**, 74–76; c) A. Bencini, A. Bianchi, E. Goria-España, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 176–180; d) A. Bencini, A. Bianchi, E. Goria-España, S. Mangan, M. Micheloni, P. Orieli, P. Paoletti, *ibid.* **1988**, 27, 1104–1107.

[2] J. de Mendoza, E. Mesa, J. C. Rodriguez-Ubis, P. Vasquez, F. Vögtle, P. M. Windscheif, K. Rissanen, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *Angew.*

- Chem.* **1991**, 103, 1365–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1331–1333.
- [3] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.
- [4] a) J. Jazwinski, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, J. Guilhem, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1691–1694; b) D. McDowell, J. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 385–386; c) M. G. B. Drew, D. McDowell, J. Nelson, *Polyhedron* **1988**, 7, 2229–2232; d) O. Kocian, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5069–5072; e) J. Hunter, J. Nelson, C. Harding, M. McCann, V. McKee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1148–1151; f) M. P. Ngwenya, A. E. Martell, J. Reibenspies, *ibid.* **1990**, 1207–1208.
- [5] C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana, A. Pagagni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1181–1182.
- [6] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 409–450; b) S. Jagadishwar Rao, C. I. Milberg, R. C. Petter, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 3775–3778, zit. Lit.
- [7] J. Suffert, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, C45–49.
- [8] R. Ziessel, J. Suffert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1105–1107.
- [9] R. M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 559–561.
- [10] C. Diaz, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, J. Suffert, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, C 54–60.
- [11] E. W. Neuse, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 287–295, zit. Lit.
- [12] a) G. W. Gokel, B. J. Garcia, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4, 317–320; b) I. Golberg, *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 3387–3390; c) E. Graf, Dissertation; Université Louis Pasteur, Straßburg, **1979**, S. 62; d) S. Buoen, J. Dale, P. Groth, J. Krane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1172–1174.
- [13] A. Cecon, G. Catelani, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 179–188.
- [14] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Poslethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215–3218.
- [15] A. Toth, C. Floriani, M. Pasquali, A. Chiesi-Villa, A. Gaetoni-Manfredotti, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 648.
- [16] Kristallstrukturanalyse von $4 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Cl}_3\text{Cr}_3\text{Cu}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 13.107(3)$, $b = 18.674(5)$, $c = 11.795(3)$ Å, $\alpha = 104.61(2)$, $\beta = 101.51(2)$, $\gamma = 81.80(2)^\circ$, $M = 1363.31$, $V = 2724.4$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.662$ g cm⁻³, $F(000) = 1372$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.58$ cm⁻¹. CAD-4-Diffraktometer, 20°C; 7815 Reflexe, davon 4637 mit $I > 3\sigma(I)$. Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der fehlgeordneten Sauerstoffatome einer ClO_4 -Gruppe anisotrop verfeinert. 709 Variable, $R = 0.060$, $R_w = 0.084$. 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.
- [17] B. Rees, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 2516–2528.

Synthese und Struktur des Clusters $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$, eines anorganischen Cryptand-Komplexes**

Von Song-Ping Huang und Mercouri G. Kanatzidis*

Das gestiegene Interesse an der Synthese und strukturellen Charakterisierung löslicher Metall-Selenid-Komplexe beruht im wesentlichen auf der Strukturvielfalt dieser Verbindungen^[1–3]. Häufig können für ein gegebenes Metall-Ion M mehrere ihrer Zusammensetzung und Struktur nach unterschiedliche Komplexe aus dem System $\text{M}/\text{Se}_x^{2-}$ gebildet und isoliert werden^[4–7]. Wir haben beispielsweise bei Reaktionen zwischen Au^+ und mehreren Se_x^{2-} -Liganden ($x = 2–5$) drei verschiedene Komplexe isoliert und strukturell charakterisiert. Als erstes stellte sich heraus, daß ein Au^+ -Ion den Pentaselenid-Liganden Se_5^{2-} reduzieren kann, was die Au^{3+} -haltige Verbindung $[\text{Au}_2\text{Se}_2(\text{Se}_4)_2]^{2-}$ ergibt^[5a]. Zweitens werden mit kürzeren Polyselenid-Liganden wie Se_4^{2-} , Se_3^{2-} und Se_2^{2-} sieben- und achtegliedrige Ringe dimerer Au^+ -Po-

lyselenide, $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)]^{2-}$ bzw. $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_4)]^{2-}$, gebildet^[5b]. Ob sieben- oder achtegliedrige Ringe gebildet werden, kann über die Ligandengröße und das organische Gegenion gesteuert werden. Dies weicht von der gängigen Meinung ab, wonach die Metall-Ionen und nicht die Größe der verwendeten Polychalcogenid-Liganden die Strukturen der aus der Lösung isolierbaren Metallkomplexe bestimmen^[1–3, 8–9].

Wir haben nun das Natriumsalz des kleinstmöglichen Liganden, Se_2^{2-} , mit AuCN in Gegenwart von Et_4NCl umgesetzt. Im System $\text{Au}^+/\text{Se}_2^{2-}$ sind sowohl die $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$ -Redoxchemie als auch der Effekt der Ligandengröße nicht mehr wirksam; dagegen kommt überraschenderweise ein neuer Faktor, die Wechselwirkung von Au^+ mit einem Alkalimetall-Ion (Na^+), als die strukturbestimmende Kraft ins Spiel. Bei dieser Umsetzung entstand ein neuartiger Cluster, $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ **1**, mit einem cryptatartig eingeschlossenen Na^+ -Ion.

Die Struktur von $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{1}$ wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse gesichert^[10]. Das Kristallgitter ist aus Et_4N^+ - und $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ -Ionen aufgebaut. Das $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ -Ion bildet, wie Abbildung 1 zeigt, einen nahezu idealen Würfel mit zwölf linear koordinierten Au-Atomen, die auf den Mittelpunkten der Kanten liegen, und acht trigonal koordinierten Se-Atomen, die die Würfecken besetzen. Das eingeschlossene Na^+ -Ion liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, das gleichzeitig das Zentrum des Würfels ist; die Abstände zu den Au-Atomen liegen zwischen 3.327(3) Å und 3.467(3) Å. Die Au-Se-Abstände sind im erwarteten Bereich und ähneln denen in $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)]^{2-}$ und $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_4)]^{2-}$ ^[5b]. Die Affinität des $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ -Käfigs zu Na^+ erinnert an das Verhalten organischer Cryptanden.

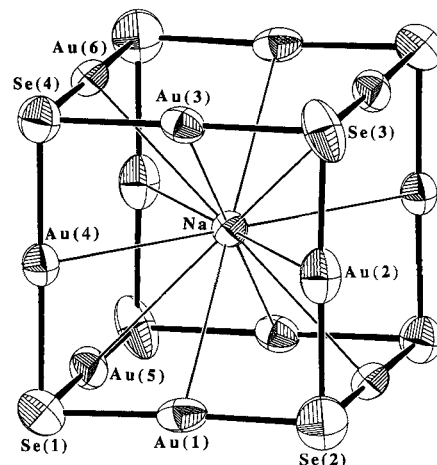


Abb. 1. Struktur von $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au(1)-Se(1) 2.400(7), Au(1)-Se(2) 2.414(8), Au(2)-Se(2) 2.402(8), Au(2)-Se(3) 2.400(8), Au(3)-Se(3) 2.417(7), Au(3)-Se(4) 2.408(6), Au(4)-Se(1) 2.428(7), Au(4)-Se(4) 2.401(6), Au(5)-Se(1) 2.399(7), Au(5)-Se(3) 2.404(7), Au(6)-Se(2) 2.401(7), Au(6)-Se(4) 2.402(6), Na-Au(1) 3.451(2), Na-Au(2) 3.391(3), Na-Au(3) 3.272(3), Na-Au(4) 3.369(3), Na-Au(5) 3.467(3), Na-Au(6) 3.306(2); Se(1)-Au(1)-Se(2) 177.8(2), Se(2)-Au(2)-Se(3) 177.8(2), Se(3)-Au(3)-Se(4) 178.0(2), Se(1)-Au(4)-Se(4) 179.6(2), Se(1)-Au(5)-Se(3) 178.2(3), Se(2)-Au(6)-Se(4) 179.1(2), Au(1)-Se(1)-Au(4) 85.8(2), Au(1)-Se(1)-Au(5) 90.5(2), Au(4)-Se(1)-Au(5) 85.9(2), Au(1)-Se(2)-Au(2) 91.1(3), Au(1)-Se(2)-Au(6) 88.2(2), Au(2)-Se(2)-Au(6) 86.7(2), Au(2)-Se(3)-Au(3) 86.0(2), Au(2)-Se(3)-Au(5) 92.1(2), Au(3)-Se(3)-Au(5) 88.0(2), Au(3)-Se(4)-Au(4) 92.4(2), Au(3)-Se(4)-Au(6) 89.5(2), Au(4)-Se(4)-Au(6) 93.2(2).

$[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ ist ein seltenes Beispiel für ein anorganisches Cryptat. So sehr man auch von der strukturellen Einfachheit von $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ verblüfft sein mag, die Bildung und Stabilisierung dieses ungewöhnlichen Komplexes gehorcht dennoch der chemischen Logik. Zunächst einmal er-