

Experimentelles

Alle nachfolgenden Reaktionen wurden unter N₂ durchgeführt [18].

10: Eine Lösung von 1.25 g (5.00 mmol) **9** [14], 1.49 g (6.00 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol, 1.27 g (12.00 mmol) Na₂CO₃ und 173 mg (0.17 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in 15 mL Toluol, 15 mL Ethanol und 10 mL Wasser wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend befreit man die Mischung vom Lösungsmittelgemisch, nimmt in CHCl₃ auf, wäscht dreimal mit 1 M NaOH und einmal mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Chromatographie an 180 g Kieselgel (Merck KG-60 Art.-Nr. 7734, CHCl₃) liefert als zweite Fraktion nach Umkristallisieren aus n-Hexan 1.21 g (74%) analysenreines **10**. Schmp. 124 °C.

11: Synthese wie bei **10** ausgehend von 1.25 g (5.00 mmol) **9** und 1.23 g (6.00 mmol) 3-Iodpyridin, jedoch wird mit Et₂O aufgenommen und mit 1 M HCl extrahiert. Nach Alkalisieren der wäßrigen Phase mit 2 M NaOH nimmt man erneut mit Et₂O auf, trocknet über K₂CO₃ und entfernt das Solvens im Vakuum. Kugelrohrdestillation (180 °C/0.3 mbar) liefert 1.17 g (82%) **11** als farbloses, viskoses Öl.

3e: Eine Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **10**, 0.47 g (3.00 mmol) (4-Methoxyphenyl)-dihydroxyboran, 0.64 g (6.00 mmol) Na₂CO₃ und 69 mg (0.06 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in je 6 mL Toluol und Ethanol sowie 4 mL Wasser wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **10** ergibt nach Dünnschichtchromatographie (Kieselgel KG-60, CHCl₃, dritte Fraktion) und Umkristallisieren (n-Hexan mit wenig Ethylacetat) 0.35 g (49%) **3e**. Gelbe Kristalle, Schmp. 183–184 °C; ¹H-NMR: δ = 8.00 (dd, ³J = 8.2, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 4H), 7.95 (dd, ³J = 8.2, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 5-H), 7.73 (AA'XX', N = 8.8 Hz, 2H; 17/19-H), 7.58 (m, 1H; 6-H), 7.56 (m, 1H; 3-H), 7.44 (dd, ³J = 7.1, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 7-H), 7.37 (dd, ³J = 7.1, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 2-H), 7.07 (AA'XX', N = 8.8 Hz, 2H; 16/20-H), 6.84 (AA'XX', N = 8.7 Hz, 2H; 10/14-H), 6.47 (AA'XX', N = 8.7 Hz, 2H; 11/13-H), 3.63 (s, 3H; OCH₃); ¹³C-NMR: δ = 158.4 (C-12), 150.3 (C-15), 145.5 (C-18), 139.5 (C-8), 138.0 (C-1), 135.4 (C-4a), 131.0 (C-10/14), 131.0 (C-7), 130.9 (C-2), 130.4 (C-16/20), 130.0 (C-4), 129.3 (C-8a), 128.5 (C-5), 125.7 (C-6), 125.0 (C-3), 122.1 (C-17/19), 113.1 (C-11/13), 55.3 (OCH₃).

6: Eine Lösung von 2-(3-Methyl-thienyl)magnesiumbromid (aus 0.15 g (6.3 mmol) Mg-Spänen und 1.02 g (5.7 mmol) 2-Brom-3-methylthiophen in 12 mL Diethylether) wird bei 0 °C innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 0.82 g (2.9 mmol)

11 und 31.2 mg [NiCl₂(dppp)] in 20 mL Et₂O/THF (1:1) gegeben. Man läßt 1 h bei Raumtemperatur röhren und erhitzt anschließend 4 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit NH₃/NH₄Cl und Abdestillieren der Lösungsmittel wird mit Et₂O aufgenommen, mit NH₃/NH₄Cl-Lösung und Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Säulenchromatographie (80 g basisches Al₂O₃ Akt. 1; CHCl₃) liefert als dritte Fraktion nach Umkristallisieren (n-Hexan) 430 mg (49%) **6**. Leicht gelbliche Kristalle, Schmp. 125.5 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.53 (m), 8.31 (m), 8.27 (m), 7.97 (m), 7.95 (m), 7.55–7.51 (m), 7.47 (m), 7.30 (m), 7.25–6.86 (m), 6.32 (m), 6.31 (m), 1.76 (s), 1.69 (s); ¹³C-NMR (CDCl₃): 24 Signale im Bereich von δ = 150.5–121.1.

Eingegangen am 28. Februar 1995 [Z 7745]

Stichworte: Naphthalin-Derivate · Nichtlineare optische Aktivität · π-π-Wechselwirkungen · Suzuki-Kupplung

- [1] D. F. Eaton, G. R. Meredith, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 564–565.
- [2] a) W. Nie, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 520–545; b) R. W. Munn, C. N. Ironside, *Principles and Application of Nonlinear Optical Materials*, Chapman & Hall, London, 1993; c) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991; d) D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690–703.
- [3] A. Ulman, C. S. Willard, W. Köhler, D. R. Robello, D. J. Williams, L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7083–7090.
- [4] E. G. J. Staring, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, *110*, 492–506.
- [5] a) I. Cabrera, A. Mayer, D. Lupo, U. Falk, U. Scheunemann, W. Hickel, *Nonlinear Opt.* **1995**, *9*, 161–169; b) I. Ledoux, J. Zyss, A. Jutand, C. Amatore, *Chem. Phys.* **1991**, *150*, 117–123.
- [6] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [7] a) S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804–815; b) L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631–10643; c) L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *ibid.* **1991**, *95*, 10643–10652.
- [8] a) P. Boldt, M. Blenkle, I. Cabrera, D. Lupo, W. Hickel, *Nonlinear Opt.* **1994**, *8*, 173–182; b) E. Kelderman, G. J. T. Heesink, L. Derhaeg, T. Verbiest, P. T. A. Klaase, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, K. Clays, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 925–930; c) P. Walther, R. Gompper, W. Hickel, D. Lupo, H. Anneser, R. Dietrich, F. Feiner, C. Bräuchle, *Nonlinear Opt.* **1994**, *8*, 15–23.
- [9] Jüngst kontrovers diskutiert in: C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584–1586.
- [10] a) Y. Mori, H. Nakanishi (Toshiba Corp.), JP-B 01059222, 1989 [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 105457]; b) S. Norvez, M. Barzoukas, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 41–44; c) E. Kelderman, W. A. J. Starmans, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 412–417.

- [11] S. Di Bella, I. L. Fragalá, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 682–686.
- [12] a) F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330–5331; b) B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khruschova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078–4082; c) K. Komatsu, R. Tsuji, Y. Inoue, K. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 99–102; d) M. Kuroda, J. Nakayama, M. Hoshino, N. Furusho, T. Kawata, S. Ohba, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3735–3748; e) E. Ibuki, S. Ozasa, Y. Fujioka, H. Mitzutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 845–851; f) R. L. Clough, P. Mison, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2252–2255; g) H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *ibid.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [13] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513–519.
- [14] Synthese von **10** ausgehend von 1,8-Dibromnaphthalin (D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 173–187) durch Umsetzung mit 1 Äquiv. nBuLi bei –60 °C, anschließendem Behandeln mit B(OMe)₃ und Hydrolyse mit gesättigter NH₄Cl-Lösung.
- [15] Kristalldaten für **3e**: monoklin, *P*₂₁, *a* = 845.93(10), *b* = 1435.1(2), *c* = 1465.5(2) pm, *β* = 90.207(10)°, *V* = 1.7791 nm³, *Z* = 4 (zwei unabhängige Moleküle), *T* = –100 °C. Gelbes Prisma, 0.9 × 0.8 × 0.8 mm. Siemens P4-Diffraktometer, 3479 Intensitäten bis 2θ_{max}, 50°, 3250 unabhängig. Strukturlösung: direkte Methoden. Strukturverfeinerung: anisotrop auf *F*² (Programm SHELLX-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome mit Riding-Modell; *wR(F²)* 0.094, mit konventionellem *R(F)* 0.042, für 489 Parameter und 505 Restraints; max. Δρ 163 e nm^{−3}. Die Struktur konnte auch in der orthorhombischen Raumgruppe *P*₂₁₂₁ gelöst und verfeinert werden; die scheinbar höhere Symmetrie muß aber als Pseudosymmetrie angesehen werden, denn der β-Winkel weicht zu weit von 90° ab (in der Regel sind maximale Abweichungen vom 90°-Winkel ca. 0.02°). Zur Kontrolle wurde die Gitterkonstante eines anderen Kristalls auf einem anderen Diffraktometer bei –130 °C bestimmt: β = 90.14(2)°. Der Verdacht auf eine echte Abweichung von orthorhombischer Symmetrie ist hiermit erhärtet, obwohl routinemäßig Diffraktometermessungen wahrscheinlich keinen endgültigen Beweis liefern können. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401564 angefordert werden.
- [16] Röntgenstrukturanalysen weiterer 1,8-Diarylnaphthaline: a) P. G. Jones, W. Grahn, A. Bahl, A. Reisner (geb. Chrapkowski), *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 229–230; b) R. L. Clough, W. J. Kung, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3603–3609.
- [17] a) R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 404–405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 396–397; b) T. Otsubo, S. Mizogami, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3831–3835.
- [18] Für die Strukturen der neuen Verbindungen **3a–e**, **4a–d**, **5**, **6** und **7a–b** sprechen die spektroskopischen Daten [¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS), ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃; δ = 77.05), EI-MS (70 eV), IR, UV/Vis] und die korrekten Elementaranalysen.
- [19] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980–2983.

pH-abhängige Synthese und Strukturanalyse der dimeren sowie cyclischen trimeren 9-Methyl- bzw. 9-Ethylhypoxanthin-(η⁵-pentamethyl-cyclopentadienyl)rhodium-Komplexe**

Hong Chen, Marilyn M. Olmstead, David P. Smith, Marcos F. Maestre und Richard H. Fish*

Reaktionen von Komplexen mit biologisch wichtigen Liganden sind von großem Interesse. Bemerkenswerterweise wurden sie in der Regel in wäßriger Lösung durchgeführt^[1]. Gegenstand unserer Untersuchungen war das besondere Koordinat-

[*] Dr. R. H. Fish, Dr. H. Chen, Dr. D. P. Smith, Dr. M. F. Maestre
Lawrence Berkeley Laboratory, 70-193A, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. +510/486-5401

Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Bioorganometallic Chemistry, 6. Mitteilung. Die Arbeiten am LBL wurden großzügig durch ein NIH-Stipendium (AI 08247, M. F. M.), durch LBL Laboratory Directed Research and Development Funds (M. F. M. und R. H. F.) und vom US Department of Energy unterstützt (Nr. DE-AC03-76SF00098). – 5. Mitteilung: [1e].

tionsverhalten von $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ -Komplexen ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit DNA/RNA-Nucleinsäure-Basen, Nucleosiden, Nucleotiden und Oligonucleotiden in organischen sowie wäßrigen Lösungsmitteln^[1a–e]. So berichteten wir über die Struktur des monomeren $\text{Cp}^*\text{Rh}\text{-9-Methylhypoxanthin(9-MH)}$ -Komplexes **1** ($\text{Tf} = \text{SO}_2\text{CF}_3$), der durch Reaktion von 9-MH mit in situ hergestelltem $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{OTf})_2$ in MeOH erhalten wurde^[1d].



$^1\text{H-NMR}$ -Messungen mit **1** in D_2O gaben deutliche Hinweise auf pH-abhängige Umwandlungen des Monomers in cyclische trimere und dimere Komplexe. Die Signale von H8 und H2 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei unterschiedlichen pD-Werten (pD = pH + 0.4) sind zwischen pD = 2.45 und 5.13, abgesehen von einer leichten Signalverbreiterung bei zunehmendem pD unverändert (Abb. 1). Erhöht man den pD, treten Gleichgewichtspro-

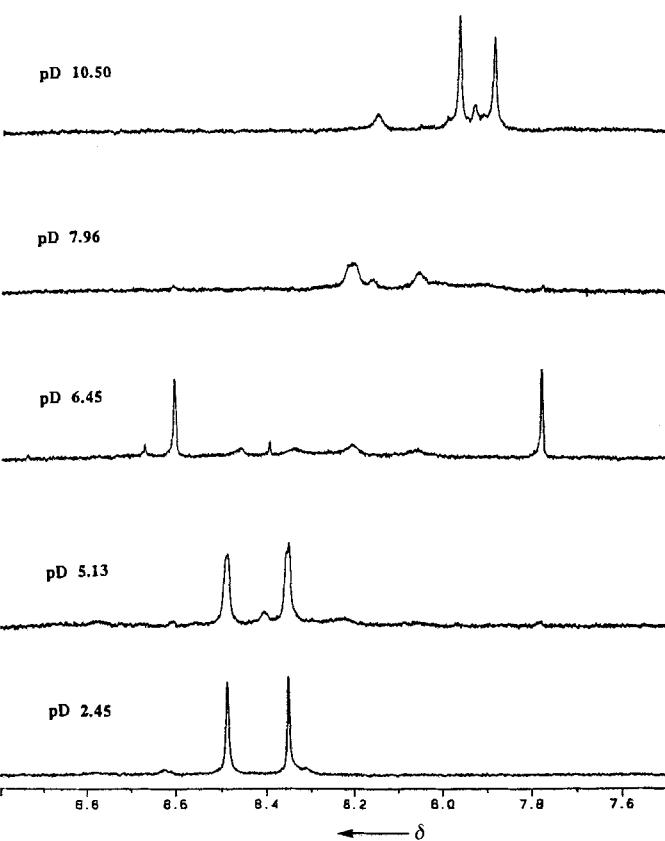
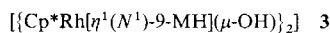
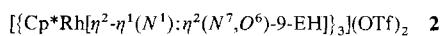


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** bei unterschiedlichen pD-Werten (Raumtemperatur).

zesse auf. Bei pD 6.45 weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drastische Änderungen der chemischen Verschiebungen auf, die typisch für die Bildung cyclischer Trimere sind^[1a,d]. Ein neuartiger Komplex wird bei pD 10.50 gebildet. Die signifikanten Hochfeldverschiebungen der Signale von H8 und H2 erinnern dabei an die beim dimeren Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{L})\}_2]$ ($\text{L} = 1\text{-Methylcytosin}$)^[1b].

Hier berichten wir über einige neuartige Bindungstypen der Nucleinsäure-Base 9-MH und ihres Ethylanalogs 9-Ethylhypoxanthin (9-EH) bei der Koordination von $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ -Komplexen in Wasser bei mittleren und hohen pH-Werten. Wir konnten ein neuartiges cyclisches Trimer bei pH 6.1, den Komplex **2**^[2],

und einen weiteren neuartigen Komplex **3**^[3] bei pH 10.2 isolieren. Beide wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen eindeutig charakterisiert.



Gelbe Kristalle des cyclischen Trimers **2** wurden als Racemat aus MeOH/H₂O erhalten. Die Struktur des Kations eines Enantiomers von **2** im Kristall ist in Abbildung 2 wiedergegeben^[4].

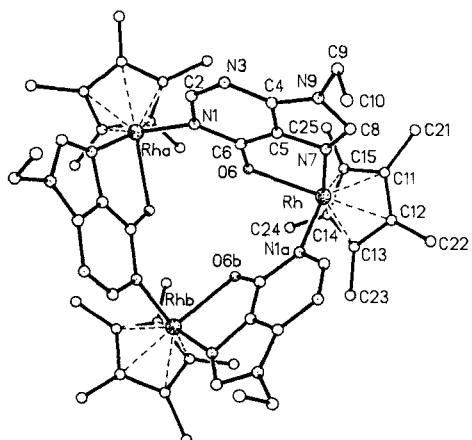


Abb. 2. Struktur von **2** · 3.33 CH_3OH , im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh-C15 2.115(26), Rh-N1a 2.135(14), Rh-O6 2.240(14); O6-Rh-N7 80.2(6), O6-Rh-N1a 88.1(6); N7-Rh-N1a 85.0(7), Rh-O6-C6 106.9(14), Rh-N7-C5 106.0(14), N7-Rh-C15 116.8(9), O6-C6-C5 122.3(20), C6-C5-N7 123.6(17), C2-N1-C6 114.8(21), N1-C6-C5 114.1(18), N1-C6-O6 123.6(22), C5-N7-C8 102.2(17).

Ein charakteristisches Merkmal ist die gleichzeitige $\eta^2(N^7,\text{O}^6)$ - und $\eta^1(N^1)$ -Koordination der Rh-Atome durch die 9-EH-Einheiten, ein bisher einmaliges Beispiel angesichts der Vielzahl der $\eta^1(N^7)$ -Komplexe^[5] und einiger weniger Beispiele für $\eta^2(N^7,\text{O}^6)$ -Koordinierungen mit 9-substituierten Guanin- und Hypoxanthinen^[6]. Interessant ist der Vergleich zur $\eta^2(N^7,\text{O}^6)$ - und $\eta^1(N^1)$ -Koordination von $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ durch 9-Methyladenin^[1a].

Zwei weitere Strukturmerkmale von **2** sind erwähnenswert: Zum einen hat das Kation von **2** einen dreieckigen kuppelartigen Hohlraum, wobei die drei Cp^* -Gruppen über der Kuppel angeordnet sind, die drei Ethylgruppen nach unten weisen, die Ebenen der drei Hypoxanthineinheiten die Kuppelfläche bilden und sich die drei Rhodiumatome auf der Oberseite der Kuppel befinden. Abbildung 2 zeigt einen Blick von unten in diesen Hohlraum entlang der C_3 -Achse durch den Scheitelpunkt und die Mitte der Grundfläche der Kuppel. Zum anderen liegt die C6-O6-Bindungslänge mit 1.296(24) \AA zwischen der Einfachbindungsgröße eines Alkohols von 1.42 \AA ^[7] und den C-O-Doppelbindungsgrößen von 1.233(4) \AA und 1.230(7) \AA in Inosin^[8] bzw. dem Monomer **1** mit $\eta^1(N^7)$ -Koordination. Dies deutet darauf hin, daß die C6-O6-Bindung in **2** einen erheblichen Doppelbindungscharakter aufweist, was durch die Länge der C6-N1-Bindung von 1.401(29) \AA in **2** erhärtet wird. Zum Vergleich sei der typische C4-N3-Abstand von 1.358(10) \AA in *trans*- $[(\text{Cp}^*\text{Rh}[\eta^1(N^3)\text{-L}](\mu\text{-OH}))_2]^2+$ ($\text{L} = 1\text{-Methylcytosin}$) angegeben^[1b].

Die Struktur des orangefarbenen Dimers **3**, das aus der wäßrigen Reaktionsmischung bei pH 10.2 isoliert wurde, ist in Abbildung 3 gezeigt^[4]. Besondere Strukturmerkmale sind der

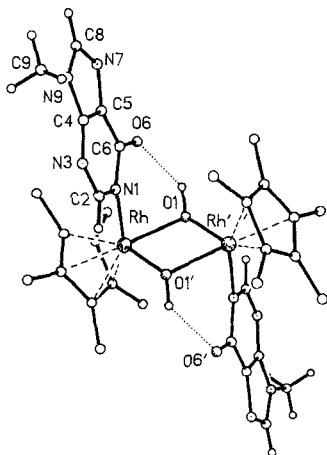


Abb. 3. Struktur von **3**, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(9\text{-MH})(\text{OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh-O1 2.136(4), Rh-N1 2.148(5), H1 ··· O6 1.99(1); O1-H1 ··· O6 1.40(1), O1-Rh-N1 86.4(2), Rh-O1-Rh' 102.1(1), Rh-N1-C6 118.1(4), Rh-N1-C2 119.8(4), C2-N1-C6 121.1(5), N1-C6-C5 113.3(5), N1-C6-O6 121.3(6), O6-C6-C5 125.5(5), C6-C5-N7 130.8(5), C5-N7-C8 103.1(5).

$\eta^1(N^1)$ -Bindungstyp des 9-MH, der gegenüber der $\eta^1(N^7)$ - oder $\eta^2(N^7, O^6)$ -Koordination bevorzugt wird, sowie die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den μ -OH-Gruppen und O6 von 9-MH. Diese Bindungsverhältnisse unterscheiden sich völlig von denen in **1**, **2** und anderen beschriebenen Metallkomplexen von 9-substituierten Guanin- und Hypoxanthinen^[6]. Die $\eta^1(N^1)$ -Koordination von Pt^{II} durch 9-Methylguanin ist von Lippert et al. bereits beschrieben worden^[5]. Dieser Platinkomplex war allerdings nicht direkt zugänglich, sondern wurde aus dem $[\mu\text{-}\eta^1(N^7):\eta^1(N^1)\text{-9-Methylguanin}]$ diplatin(II)-Komplex durch selektive Abspaltung des Pt^{II}-Atoms an N7 mit CN⁻ erhalten. Wir möchten darauf hinweisen, daß Guanosin einen einkernigen [Cp^{*}Rh]-Komplex mit $\eta^1(N^7)$ -Koordination bildet^[1a] und nicht ein cyclisches Trimer wie 9-EH. Die [Cp^{*}Rh]-Gruppe scheint im Unterschied zu Pt^{II} sterisch zu anspruchsvoll zu sein, um $\eta^1(N^1)$ -Komplexe mit Guanin zu bilden, d. h. die benachbarte NH₂-Gruppe an C2 verhindert die Bildung dieses Koordinationstyps.

Beim dimeren Komplex **3** finden wir den seltenen Fall einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung über die μ -OH-Gruppe^[1b]. Die C6-O6-Bindung ist mit 1.259(7) Å etwas länger als die in Inosin (1.233(4) Å), **1** (1.230(7) Å) sowie einem typischen Aldehyd (1.22 Å)^[7] und hat vorwiegend Doppelbindungscharakter. Die Verlängerung dieser Bindung ist wahrscheinlich auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O6 und der μ -OH-Gruppe sowie die intermolekularen H-Brückenbindungen zwischen O6 und Kristallwassermolekülen zurückzuführen.

Die Gerüststruktur von **3** ähnelt denen der dimeren *cis*^[1a] und *trans*-[$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^1\text{-L})(\mu\text{-OH})_2]^2+$ -Komplexe^[1b] mit heteroaromatischen Stickstoffliganden L (*cis*: L = Chinolin, **4**; *trans*: L = 1-Methylcytosin, **5**). Auf folgende Unterschiede soll hingewiesen werden: Das planare $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2]$ -Fragment in **3** weist einen O-Rh-O-Winkel von 77.9(1) $^\circ$ auf, der damit zwischen 78.8(2) $^\circ$ bei **5** und 75.1(1) sowie 74.8(1) $^\circ$ bei **4** liegt. Der Rh-O-Rh-Winkel ist mit 102.1(1) $^\circ$ etwas größer als der von **5** (101.2(2) $^\circ$) und kleiner als der von **4** (105.0(1) $^\circ$). Diese Unterschiede sind in Einklang mit dem mittleren Rh-Rh-Abstand von 3.309(1) Å in **3** im Vergleich zu 3.322(1) Å bei **4** und 3.290(2) Å bei **5**. Sie werden vermutlich durch die unterschiedliche Zahl der intramolekularen H-Brückenbindungen bei den drei Komplexen verursacht: Komplex **3** hat zwei intramolekulare H-Brückenbindungen, wobei das $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2]$ -Gerüst als H-Donor fungiert. Im Gegensatz dazu hat Komplex **5** vier intramolekulare H-Brückenbindungen, und das $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2]$ -Gerüst dient sowohl als Donor als auch als Acceptor. Der Komplex **4** weist keine intramolekularen H-Brückenbindungen auf. Möglicher-

weise bewirken die vier intramolekularen H-Brückenbindungen in **5** einen größeren Abstand zwischen den μ -OH-Gruppen und führen so zum größten O-Rh-O-Winkel und zum kürzesten Rh-Rh-Abstand bei diesen drei Komplexen.

Zwar ist der genaue Bildungsmechanismus von **3** nicht bekannt, doch ist anzunehmen, daß durch die Deprotonierung von NH1 ($pK_a = 9.5^{[10]}$) bei pH 10.2 das Stickstoffatom N1 wesentlich nucleophiler wird als N7 oder O6 und darüber hinaus durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O6 und μ -OH die dimere Anordnung von **3** stabilisiert wird. Bei pH 6.1 scheint die Bildung des cyclischen Trimmers **2** in der Bevorzugung des fünfgliedrigen $\eta^2(N^7, O^6)$ -Chelats begründet zu sein, da bei diesem pH-Wert N7 nucleophiler als NH1 und die $\eta^2(N^7, O^6)$ -Koordination thermodynamisch günstiger ist. Nach der leichten Deprotonierung von NH1 folgt die dritte Koordination zur $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ -Gruppe einer weiteren $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2(N^7, O^6)\text{-9-MH})](\text{OTf})$ -Zwischenstufe, da die Acidität von NH1 nach der Bildung des $\eta^2(N^7, O^6)$ -Chelat-Fünfrings höher ist als die von N7.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der neuartige cyclische trimere 9-EH-Komplex **2** und der dimere 9-MH-Komplex **3** aus wässriger Lösung bei pH 6.1 bzw. 10.2 erhältlich sind. Die Strukturen beider Komplexe wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die pH-abhängige Bildung solch völlig unterschiedlicher Komplexe kann mit der Änderung der Nucleophilie der Reaktionszentren N7, O6 und N1 erklärt werden. Derzeit setzen wir unsere Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit weiterer interessanter $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ -Nucleinsäure-Base-Komplexe fort.

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_3)_2]$ (0.075 mg, 0.12 mmol) in H_2O (14 mL, einfach entgast) wurde AgOTf (0.13 g, 0.51 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung nach dreistündigem Röhren bei Raumtemperatur filtriert. Das Filtrat wurde mit 9-EH (0.040 g, 0.24 mmol) versetzt. Nach vollständiger Lösung des 9-EH wurde durch Zugabe von 0.10 N NaOH pH = 6.1 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde entgast, 12 h bei 25 °C und 45 min bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 5 mL MeOH aufgenommen. Das Produkt wurde aus MeOH kristallisiert, die Kristalle auf einer Glasfritte abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 60 mg gelbe Mikrokristalle erhalten (45% Ausbeute). FAB-MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{OTf}]^+$ (15.2%), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{9-EH})_2(\text{OTf})]^+$ (20%), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{9-EH})_2]^+$ (45%); Elementaranalyse für $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_4\text{Rh}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ber. C 38.4, H 4.15, N 9.97; gef. C 38.1, H 3.97, N 9.71; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_4]\text{MeOH}$, 25 °C): $\delta = 8.86$ (s, 1H, H8), 7.80 (s, 1H, H2), 4.20 (q, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 2H, CH₂), 1.89 (s, 15H, Cp^{*}), 1.44 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 3H, CH₃).

3 wurde entsprechend der Vorschrift für 2 hergestellt, wobei der pH-Wert allerdings auf 10.2 eingestellt wurde. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Einengen der wässrigen Reaktionsmischung in 60% Ausbeute erhalten. FAB-MS: $[\text{M} - 2\text{CH}_3]^+$ (3.3%), $[\text{M} - 2\text{CH}_3 - \text{Cp}^* + 2\text{H}]^+$ (3%), $[\text{M}/2 - 3\text{H}]^+$ (3%), $[\text{M}/2 - 2\text{CH}_3 - \text{H}]^+$ (100%); Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4\text{Rh}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: ber. C 44.5, H 5.57, N 12.99; gef. C 44.3, H 5.29, N 12.56; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_4]\text{MeOH}$, 25 °C): $\delta = 8.17$ (s, 1H, H8), 7.81 (s, 1H, H2), 3.70 (s, 3H, CH₃), 1.76 (s, 15H, Cp^{*}).

Eingegangen am 3. März 1995 [Z 7761]

Stichworte: Komplexe mit Stickstoffliganden · Koordination · Nucleobasen · Rhodiumverbindungen

- [1] a) D. P. Smith, E. Baralt, B. Morales, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10647; b) D. P. Smith, M. M. Olmstead, B. C. Noll, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Organometallics* **1993**, *12*, 593; c) D. P. Smith, E. Cohen, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4119; d) D. P. Smith, M. T. Griffin, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *ibid.* **1993**, *32*, 4677; e) H. Chen, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3631; f) J. H. Toney, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, *107*, 947; g) J. H. Toney, C. P. Brock, T. J. Marks, *ibid.* **1986**, *108*, 7263; h) L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, *ibid.* **1987**, *109*, 7207; i) L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, M. Sabat, A. L. Tipton, T. J. Marks, *ibid.* **1991**, *113*, 9027; j) A. L. Beauchamp, D. Cozak, A. Mardhy, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 191; k) D. Cozak, A. Mardhy, M. J. Olivier, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2600; l) N. H. Agnew, T. G. Appleton, J. R. Hall, G. F. Kilmister, I. J. McMahon, *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.* 1979, 324; m) A. D. Ryabov, D. L. Menglet, M. D. Levi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, C16; n) H. Bauer, G. M. Sheldrick, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 46, 1237; o) J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4351; p) A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 931; q) G. Jaouen, A. Vessieres, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 361; r) R. Kramer, K. Polborn, C. Robl, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 415.
- [2] 9-Ethylhypoxanthin deprotoniert an N1.
- [3] 9-Methylhypoxanthin deprotoniert an N1.
- [4] **2** ($C_{56.6}H_{76}F_9N_{12}O_{14.5}Rh_3S_3$, $M_r = 1731.2$) kristallisiert bei -20°C aus MeOH/H₂O. Kristallgröße $0.08 \times 0.08 \times 0.10 \text{ mm}^3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = 22.736(7)$ Å, $c = 24.402(10)$ Å, $Z = 6$, $V = 10919(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 45.0^\circ$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -Scans, 130 K, 3418 Reflexe gemessen, davon 1636 unabhängig, 1460 in die Verfeinerung einbezogene Reflexe mit $|F| > 4\sigma(|F|)$, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrekturen (XABS). (Das Programm XABS nimmt eine auf $F_o - F_c$ -Differenzen beruhende empirische Absorptionskorrektur vor; H. Hope, B. Moezzi, Chemistry Department, University of California, Davies), $\mu = 0.85 \text{ mm}^{-1}$, max./min. Transmission = 0.94/0.92. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit einer Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen $|F|$ verfeinert, 181 Parameter. Die Wasserstoffatome wurden lokalisiert oder in idealisierten Positionen einbezogen und nach dem Riding-Modell mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R = 0.0746$, $wR = 0.1003$, maximale Restelektronendichte = $0.94 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. **3** ($C_{32}H_{78}N_8O_{32}Rh_2$, $M_r = 1132.8$) kristallisiert bei 4°C aus der wäßrigen Reaktionsmischung. Kristallgröße $0.04 \times 0.22 \times 0.44 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.615(3)$ Å, $b = 13.527(3)$ Å, $c = 16.516(3)$ Å, $\beta = 103.92(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2518.8(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 112.0^\circ$, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å, 20ω -Scans, 130 K, 3632 Reflexe gemessen, davon 3268 unabhängig, 2965 in die Verfeinerung einbezogene Reflexe mit $|F| > 4\sigma(|F|)$, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrekturen (XABS), $\mu = 6.00 \text{ mm}^{-1}$, max./min. Transmission = 0.82/0.33. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit einer Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen $|F|$ verfeinert, 244 Parameter. Die Wasserstoffatome wurden lokalisiert oder in idealisierten Positionen einbezogen und nach dem Riding-Modell mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R = 0.0550$, $wR = 0.0857$, maximale Restelektronendichte = $1.80 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] G. Frommer, I. Mutikainen, F. J. Pesch, E. C. Hillgeris, H. Preut, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2429.
- [6] K. R. Dunbar, J. H. Matonic, V. P. Saharan, C. A. Crawford, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2201, zit. Lit.
- [7] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- [8] A. R. I. Munns, P. Tollin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 1101.
- [9] R. H. Fish, H.-S. Kim, J. E. Babin, R. D. Adams, *Organometallics* **1988**, 7, 2250.
- [10] J. H. J. Den Hartog, M. L. Salm, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2001.

BaSi und EuSi, die beide im CrB-Typ kristallisieren und planare, eindimensionale Zickzackketten $[\text{Si}^{2-}]$ enthalten, gibt es keine direkten strukturchemischen Beziehungen zwischen Eu- und Ba-Siliciden: BaSi₂ enthält isolierte Si₄⁴⁻-Tetraeder, während EuSi₂ ein dreidimensionales Si-Gerüst mit dreibindigen (3b), trigonal-planar koordinierten Si-Atomen aufweist. In Ba₃Si₄ tritt ein Si₄⁶⁻-Schmetterlingsanion auf, das nach dem Zintl-Klemm-Konzept^[9] als reduzierte Form der Tetraederstruktur verstanden wird.

Nur wenige ternäre Silicide M_xM'_ySi sind bisher bekannt^[7, 8]. Wir haben begonnen, solche mehrkomponentigen Verbindungen zu synthetisieren, um die magnetischen Wechselwirkungen in verdünnten Spinsystemen zu studieren. Bei der Untersuchung der Phasenbreite von Ba_xEu_{1-x}Si haben wir auch die Titelverbindung Ba₂Eu₃Si₇ erhalten und charakterisieren können. Weder ihre Zusammensetzung noch ihre Kristallstruktur sind bisher in binären Randsystemen vertreten; sie kann also nicht direkt aus binären Randphasen hergeleitet werden. Die Verbindung fällt in Form von grauen, metallischen Nadeln an^[10]. Da sie sich bei 1260 K peritektisch zersetzt, ist es schwierig, sie phasenrein zu erhalten.

Die Kristallstruktur ist an Einkristallen bestimmt worden. Ba₂Eu₃Si₇ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ -D_{3h}³ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle^[11]. Es handelt sich um einen Strukturtyp mit einem neuartigen Zintl-Anion des Siliciums. Die Siliciumatome bilden eindimensional unendliche Stränge $[\text{Si}(\text{Si}_3)\text{Si}_3]^{10-}$ (Abb. 1). Entsprechend

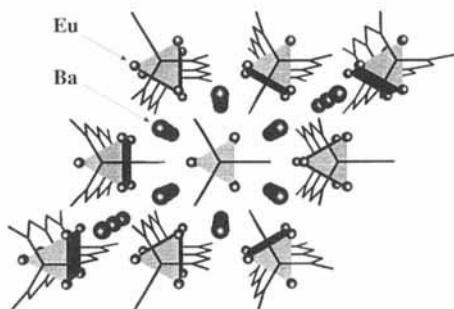


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von Ba₂Eu₃Si₇ in [001]-Richtung. Die Si-Si-Bindungen sind als schwarze Striche, die Eu-Prismen als schattierte Polyeder dargestellt. Zwischen den $[\text{Si}(\text{Si}_3)\text{Si}_3]^{10-}$ -Strängen sind die Ba-Atome (große schattierte Kugeln) eingeschoben.

der formalen Ladungsübertragung von 10 Elektronen pro Formeleinheit treten zwei- (2b) und dreibindige (3b) Siliciumatome auf^[9]. Die letzteren sind ohne Ausnahme trigonal-planar koordiniert und bilden die zentralen Si-Si-Verknüpfungen, während die zweibindigen zur Peripherie gehören, wie in Abbildung 2a–c dargestellt ist. 2b- und 3b-Si bilden zusammen ebenfalls planare Anordnungen^[12]. Die Si-Si-Abstände sind mit 2.409 und 2.437 Å etwas länger als die, die man für ungeladene Einfachbindungen erwartet. Man weiß aber, daß sich Coulomb-Abstoßung und Kationeneinflüsse erheblich auf die Bindungslängen in festen Phasen auswirken können^[13–15]. Auch für Si-Si-Einfachbindungen in Molekülen wurden große Unterschiede, hier eher in Abhängigkeit von den Substituenten, beschrieben^[16].

Die Winkel am dreibindigen Atom Si2 haben keine Symmetrierestriktionen; sie weichen aber um weniger als drei Grad von dem für dreizählige Symmetrie ab, während der am zweibindigen Atom Si3 mit ca. 114° auf den ersten Blick etwas groß für ein Atom mit zwei freien Elektronenpaaren erscheint. Wir nehmen an, daß auch hier der Kationeneinfluß eine wichtige Rolle spielt.

Ein mehr als 7 Å dicker Siliciumstrang in Ba₂Eu₃Si₇**

Christina Häußermann und Reinhard Nesper*

Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet

Die binären Verbindungen aus Silicium und Erdalkali- (M) oder Seltenerdmetallen (M') unterscheiden sich wesentlich in ihren Kristallstrukturen, Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften. Barium bildet die fünf stabilen Silicide BaSi₂^[1], Ba₃Si₄^[2], BaSi^[3], Ba₂Si₃^[4] und Ba₂Si^[5], während man von Europium nur EuSi₂^[6] und EuSi^[3] kennt. Außer bei

[*] Prof. Dr. R. Nesper, B. Sc. C. Häußermann
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1149

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. A. Currao für seine Unterstützung.