

Abb. 1. Struktur von **7** (Dimer) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Na-Naa 348.0(2), Na-B(3) 313.0(3), Na-B(5) 289.6(3), Na-C(4) 251.3(3), Na-C(14) 287.7(4), B(1)-B(3) 182.6(4), B(1)-B(5) 174.2(4), B(1)-B(6) 174.9(4), B(1)-C(2) 170.2(3), B(1)-C(4) 170.7(4), C(2)-B(3) 154.3(4), C(2)-B(6) 157.2(4), C(4)-B(5) 155.7(4); C(2)-B(3)-C(4) 106.7(2), B(3)-C(2)-B(6) 113.8(2), C(2)-B(6)-B(5) 102.2(2), C(4)-B(5)-B(6) 103.6(2), C(2)-B(1)-B(3) 51.7(2), C(2)-B(1)-C(4) 93.8(2), C(2)-B(1)-B(5) 99.1(2), C(2)-B(1)-B(6) 54.2(1), B(1)-C(7)-C(8) 115.2(2), B(3)-C(11)-C(12) 114.1(3), B(5)-C(15)-C(16) 115.4(2), B(6)-C(17)-C(18) 116.2, C(2)-C(9)-C(10) 114.3(2), C(4)-C(13)-C(14) 115.3(2).

pen bilden. Es liegen zahlreiche, kurze Na-H- (besonders zu den Wasserstoffatomen von C(14)), Na-C- und Na-B-Kontakte vor; das B(5)-H-B(6)-Wasserstoffatom ist nicht daran beteiligt.

Die Untersuchung des Weges zum *closo*-Carboran **3** hat nicht nur die Existenz neuer Carborane belegt – als relativ stabile Zwischenstufen, wie **2**, **4** und **5** –, sondern hat auch den Zugang zum neuen Anion $[\text{Et}_6\text{-nido-2,4-C}_2\text{B}_4\text{H}]^-$ von **7** eröffnet, welches ein beachtliches Synthesepotential in Reaktionen mit Elektrophilen haben sollte.

Experimentelles

5 und **4**: Das Carboran **2** [6] (3.217 g, 10.25 mmol) wurde 2 h im Vakuum auf 85 °C erhitzt. Der gelbliche viskose Rückstand (1.995 g, 62%) wurde als Verbindung **4** (> 80% Reinheit, laut NMR) identifiziert. Durch wiederholte Destillation des kondensierten Produkts wurde 0.772 g (31%) **5** (> 90% Reinheit laut NMR) als farblose Flüssigkeit erhalten, Sdp. 79–81 °C/10^{−4} Torr.

4: IR: $\nu(\text{BHB})$ 2100 cm^{−1}. ¹H-NMR (250 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ = −1.34 (breit, 1 H, B(3)-H-B(4)), 0.26 (breit, 2 H, B(2)-H-B(3), B(4)-H-B(5)), 1.77 q, 1.15 t (5 H, C(1)-Et), 1.29 q, 1.37 t (5 H, μ -C-Et), 0.69 m, 0.86 m, 0.62 t, 0.90 t (2 OH, B(2,3,4,5)-Et), 0.99 m, 1.05 t (10 H, μ -C-BE₂); ¹¹B-NMR (80.3 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ = 82.9 (μ -C-BE₂), 13.3 (B(2,5)), −12.1 (B(3,4)); ¹³C-NMR (62.9 MHz, −60 °C, CD₂Cl₂): δ = 7.8 (breit, C(1)), 17.2 (breit, μ -C) 17.5, 13.9 (C(1)-Et), 31.5, 16.0 (μ -C-Et), 2.3 (breit), 8.2 (breit), 12.3, 13.4 (B(2,3,4,5)-Et), 18.5 (breit), 8.9 (μ -C-BE₂).

5: ¹H-NMR (250 MHz, 25 °C, [D₈]Toluol): δ = −2.15 (breit, 1 H, B(3)-H-B(4)), −1.47 m, 1.88 m, 2.20 m, 1.06 m (6 H, μ -CHEt), 0.02 m, 0.52 t (5 H, B(1)-Et), 1.00 m, 0.73 t (5 H, B(5)-Et), 0.52 m, 1.36 t (5 H, C(2)-Et), 1.01 m, 1.09 t, 1.01 m, 1.19 t (10 H, B(3,4)-Et); ¹¹B-NMR (80.3 MHz, 25 °C, [D₈]Toluol): δ = −27.8 (B(1)), 17.8, 12.3 (B(3,4)), 39.6 (B(5)); ¹³C-NMR (62.9 MHz, −40 °C, [D₈]Toluol): δ = 91.5 (breit, C(2)), 41.3 (breit, μ -C (¹J(¹³C, ¹H) = 100.0 Hz)), 0.4 (breit), 12.0 (B(1)-Et), 5.9 (breit), 16.0 (B(5)-Et), 17.0, 18.2 (C(2)-Et), 4.5 (breit), 13.7, 5.9 (breit), 13.7 (B(3,4)-Et), 21.8, 11.5 (μ -C-Et).

7: Eine Lösung von Na[BET₅H] in Hexan (6.02 M; 0.14 mL, 0.84 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.204 g (0.836 mmol) von **5** in 5 mL Hexan zugegeben. Dabei wurde H₂ freigesetzt. Nach 10 min wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde erneut in Toluol gelöst; beim Kühlen auf −20 °C kristallisierte **7** (Schmp. > 125 °C (Zers.)) in beinahe quantitativer Ausbeute. ¹H-NMR (250 MHz, 25 °C, [D₈]Toluol): δ = −3.39 (breit, 1 H, B(5)-H-B(6)), 0.65 m, 1.12 t (5 H, B(1)-Et), 2.12 m, 1.85 m, 0.92 m (10 H, C(2,4)-Et), 0.16 m, 0.76 t (5 H, B(3)-Et), 0.37 m, 1.04 m (10 H, B(5,6)-Et); ¹¹B-NMR (80.3 MHz, 25 °C, [D₈]Toluol): δ = −39.1 (B(1)), 10.3 (B(5,6)), 28.9 (B(3)); ¹³C-NMR (75.5 MHz, −30 °C, [D₈]Toluol): δ = 86.5 (breit, C(2,4)), 21.8, 20.0 (C(2,4)-Et), 5.5 (breit), 13.1 (B(1)-Et), 6.3 (breit), 14.6 (B(3)-Et), 8.6 (breit), 15.7 (B(5,6)-Et).

Eingegangen am 20. Juli 1996 [Z 9265]

Stichworte: Bor • Carborane • Elektronenmangel

- [1] a) R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667–1671; b) R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 187–209; c) R. Köster, H. J. Horstschäfer, P. Binger, K. Mattschei, *ibid.* **1975**, 1339–1356; d) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680.
- [2] Eine führende Übersicht über die frühe Entwicklung der Carboranchemie: R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London, **1970**.
- [3] N. S. Hosmane, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, C. J. Thomas, T. G. Gray, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1093–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1000–1002.
- [4] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1332–1334.
- [5] a) R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2294–2296; b) B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *ibid.* **1994**, 106, 2383–2384 bzw. **1994**, 33, 2296–2298; c) M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *ibid.* **1994**, 106, 2384–2386 bzw. **1994**, 33, 2298–2300.
- [6] R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1961–1962.
- [7] Die Formel „Et₂BH“ wird zur Vereinfachung benutzt: Tetraethylboran(6) wird als Gemisch mit Triethylboran und geringen Mengen anderer Ethyldiborane(6) erhalten: R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 644, 1–22.
- [8] R. E. Williams in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, Kap. 2.
- [9] T. Onak, B. Lockman, G. Haran, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2115–2118.
- [10] Röntgenstrukturanalyse des Dimers **7** (C₂₈H₆₂B₈Na₂; *M* = 531.2; farblos, Kristall von unregelmäßiger Gestalt; 0.40 × 0.30 × 0.25 mm); monoklin; *P*₂₁/*n*; *a* = 10.347(2), *b* = 13.791(2), *c* = 12.365(2) Å, β = 100.22(2)°; *V* = 1736.4(5) Å³; *Z* = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.016 g cm^{−3}; Datensammlung mit einem Siemens-P4-Diffraktometer (MoK α ; Graphitmonochromator, λ = 0.71073 Å; 2.0 < 2 θ < 55°); *T* = 173 K; 5165 Reflexe, 3954 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0355), 2731 beobachtete Reflexe, [*F* > 3.0 σ (*F*)]; Lorentz- und Polarisationskorrekturen; die Struktur wurde mit direkten Methoden und anschließender Fourier-Synthese mit dem SHELXTL-Plus-Programm gelöst und gegen *F* verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop; die Position des B(5)–H–B(6)-Wasserstoffatoms konnte eindeutig aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden; alle anderen Wasserstoffpositionen wurden berechnet und verfeinert mit dem „riding model“ und fixierten isotropen Temperaturfaktoren). Die Verfeinerung (volle Matrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate) mit 176 Parametern konvergierte bei *R*/*wR* = 0.068/0.050. Die max./min. Restelektronendichte beträgt 0.45/−0.38 e Å^{−3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405767 angefordert werden.
- [11] N. S. Hosmane, U. Siriwardane, G. Zhang, H. Zhu, J. A. Maguire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1128–1130.

Aggregation und Redoxdisproportionierungen in tripodalen In- und Tl-Amiden: erstmalige Charakterisierung von gemischtvalenten M^I/M^{II}-Verbindungen (M = In, Tl)**

Konrad W. Hellmann, Lutz H. Gade,*
Alexander Steiner, Dietmar Stalke und Frank Möller

Wilhelm Gade zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei den schweren Elementen der Gruppen 11 bis 15 kommen intra- und intermolekulare Wechselwirkungen vor, die mit konventionellen chemischen Bindungstheorien nicht erklärt werden

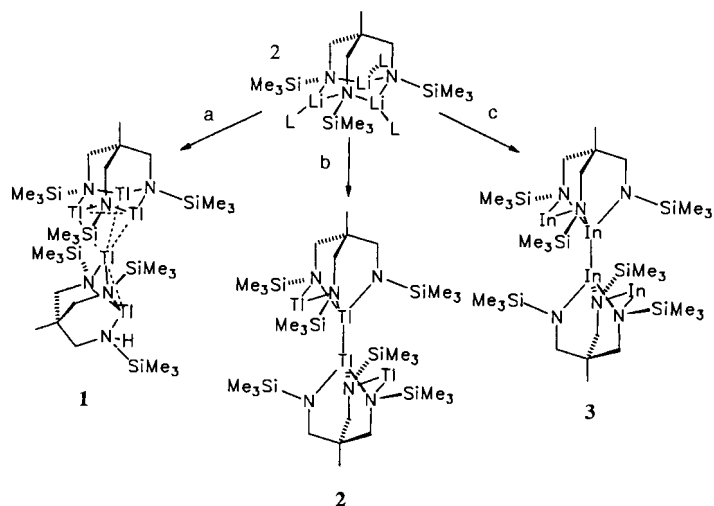
[*] Priv.-Doz. Dr. L. H. Gade, K. W. Hellmann, Prof. Dr. D. Stalke, F. Möller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax.: Int. + 931/8884605

Dr. A. Steiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax.: Int. + 551/392582

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyeder“) für die finanzielle Förderung und Professor H. Werner für seine Unterstützung.

können. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Metallatomen mit formaler d^{10} - oder $d^{10}s^2$ -Konfiguration (d. h. mit einer gefüllten Schale) waren Gegenstand systematischer Untersuchungen im vergangenen Jahrzehnt.^[1-3] In jüngster Zeit haben die Aggregationsformen, die in den Kristallstrukturen von Tl^I -Verbindungen vorliegen, große Aufmerksamkeit erregt.^[4, 5] Im Unterschied zu den Stukturtypen der molekularen Alkalimetallverbindungen, bei denen elektrostatische Metall-Ligand-Wechselwirkungen dominieren, erwartet man daher für die Derivate der schweren, einwertigen Metalle der Gruppe 13 bevorzugt Aggregation über schwach attraktive M-M-Wechselwirkungen.

Von den Beispielen für Tl^I - Tl^I -Wechselwirkungen soll das von Veith et al. charakterisierte dimere Thalliumamid $[CH_3Si\{N(Tl)Bu\}_3]_2$ ^[6] erwähnt werden. Die von uns entwickelten tripodalen Amidoliganden des Typs $[CH_3C(CH_2NR)_3]^{3-}$ ^[7] eröffneten die Möglichkeit, die intermolekulare Aggregation über Metallatome genauer zu untersuchen, vor allem unter dem Gesichtspunkt des durch das Ligandgerüst eingeschränkten Konformationsraums. Darüber hinaus schienen uns die in jüngster Zeit festgestellten Redoxdisproportionierungen von Tl^I und In^I von besonderem Interesse. Mit diesem Ziel wurden Metallaustauschreaktionen bei dem bereits charakterisierten Lithiumamid $[H_3CC\{CH_2N(Li)SiMe_3\}_3]_2$ ^[7] mit $TlCl$ und $InCl$ durchgeführt (Schema 1).



Schema 1. Metallaustauschreaktionen und Redoxdisproportionierungen zu 1-3; L = koordiniertes Lösungsmittel: Dioxan oder THF; a) $TlCl$ /Dioxan, 3 h; b) $TlCl$ /THF, 3 d; c) $InCl$ /Dioxan, 1 h.

Wurde $[H_3CC\{CH_2N(Li)SiMe_3\}_3](Dioxan)_3$ ^[8] mit $TlCl$ in Dioxan umgesetzt, so beobachtete man die langsame Abscheidung von Tl -Metall. Die Aufarbeitung der überstehenden Lösung lieferte einen roten Feststoff (65 bis 70% Ausbeute), dessen analytische Daten (vor allem die Tl -Analyse) mit der Struktur $[H_3CC\{CH_2N(SiMe_3)_3\}_2(H)Tl_5]$ in Einklang waren. Ein vollständiger Metall-Metallaustausch hatte also nicht stattgefunden, und die $\nu(N-H)$ -Bande im IR-Spektrum der Substanz war ein Hinweis darauf, daß zumindest eine der Amidogruppen in eine sekundäre Aminogruppe umgewandelt worden war. Anhand der 1H -NMR-Spektren (aufgenommen bei $T = 290$ bis 190 K) konnte auf zwei Verbindungen (vermutlich Bestandteile eines Aggregats) in Lösung geschlossen werden, die offenbar mehreren Austauschprozessen unterliegen.^[9] Das Hauptprodukt konnte nur durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zweifelsfrei als $[H_3CC\{CH_2N(SiMe_3)_3\}_2(H)Tl_5]$ **1** identifiziert und charakterisiert werden.^[10]

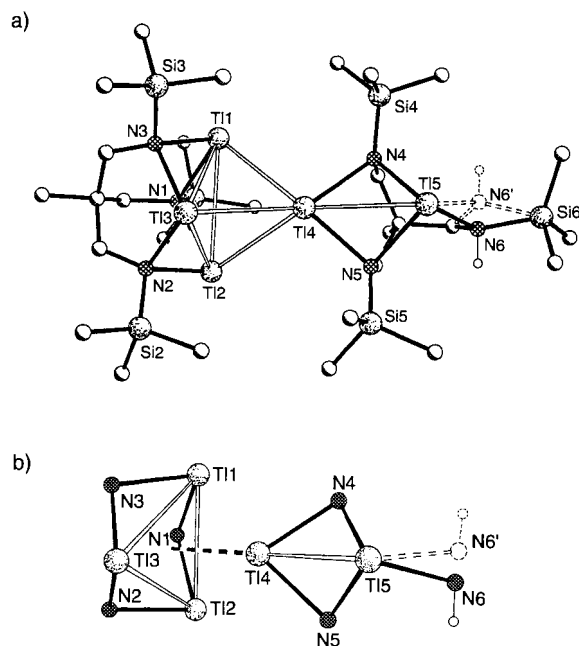


Abb. 1. a) Molekülstruktur von **1** im Kristall und b) der Tl_5 -„Kern“ von **1**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (die mit einem Stern markierten Daten sind Mittelwerte): $Tl1-Tl2$ 3.707(3), $Tl1-Tl3$ 3.837(3), $Tl2-Tl3$ 3.756(3), $Tl4-Tl1$ 3.409(3), $Tl4-Tl2$ 3.541(3), $Tl4-Tl3$ 3.479(3), $Tl4-Tl5$ 3.403(3), $Tl1-N$ 2.43* (2.39(1)–2.49(1)), $Tl5-N6$ 2.62(2); $Tl1-Tl4-Tl5$ 142.20(5), $Tl2-Tl4-Tl5$ 148.99(3), $Tl3-Tl4-Tl5$ 131.31(6), $Tl4-Tl5-N6$ 109.1(7).

Das Thalliumamid **1** hat eine äußerst bemerkenswerte Struktur im Festkörper, in der ein dreifach und ein zweifach metallisiertes Molekülfragment clusterartig zusammengelagert sind. Die zentrale Struktureinheit ist der Tl_5 -„Kern“ in Form eines „aufgespießten“ Tetraeders von Tl -Atomen, wobei beide Baueinheiten über $Tl4$ miteinander verknüpft sind. Die Stickstoff-Donorgruppe ($N6$) ist in eine NH -Gruppe umgewandelt worden, wie aus dem $Tl-N$ -Abstand $d(Tl5-N6)$, der mit 2.62(3) Å größer ist als der in den Amidothallium-Einheiten ($d_{av}(Tl-Amido-N) = 2.43$ Å), geschlossen werden kann. Auch die leichte Pyramidalisierung an $N6$, das sich 0.29 Å unterhalb der durch die Nachbaratome aufgespannten Ebene befindet, ist hiermit in Einklang. Beachtenswert ist, daß das einsame Elektronenpaar an $Tl4$ (sofern dieses überhaupt stereochemisch aktiv ist^[11]) vermutlich in Richtung des durch $Tl1-Tl2-Tl3$ definierten Metalldreiecks orientiert ist (Abb. 1b). Es liegen vier amidoüberbrückte $Tl-Tl$ -Einheiten vor: $Tl1-Tl2$, $Tl2-Tl3$, $Tl1-Tl3$ mit $Tl-Tl$ -Abständen von 3.7 bis 3.8 Å und $Tl4-Tl5$ mit einem $Tl-Tl$ -Abstand von 3.403(3) Å. Darüber hinaus kommen drei weitere „freie“ M-M-Wechselwirkungen bei $Tl1-Tl4$, $Tl2-Tl4$ und $Tl3-Tl4$ vor mit $Tl-Tl$ -Abständen von 3.409(3), 3.541(2) bzw. 3.479(3) Å; diese liegen im Bereich der kürzesten $Tl-Tl$ -Abstände von α -Thallium (3.408 und 3.457 Å).^[12] Solche kleinen M-M-Abstände sind für einige Tl^I -Verbindungen sowie andere geschlossenschalige Schwermetallverbindungen beschrieben worden.^[13] Die diesem Phänomen zugrundeliegenden Wechselwirkungen sind in den vergangenen fünf Jahren Gegenstand intensiver theoretischer Diskussionen gewesen.^[5, 14] Wegen der Aggregation zu einer Tl_5 -Einheit in **1** kann man davon ausgehen, daß auch hier die Wechselwirkung schwach attraktiv und vermutlich in erster Linie dispersiver Art ist, was mit den derzeit gängigen theoretischen Modellen dieser Wechselwirkung vereinbar ist.

Vermutlich abstrahiert ein intermediäres Tl^{II} -Radikal, das durch die Redoxdisproportionierung von Tl^I gebildet wird, ein

H-Atom des Lösungsmittels unter Bildung des partiell „protonierten“ Amids **1**.^[15] Hiermit steht die Abscheidung von Tl-Metall im Laufe der Ummetallierung sowie die Möglichkeit zur vollständigen thermischen Entmetallierung zum freien Amin $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{NHSiMe}_3)_3$ in Einklang. Die Vorstellung von Tl^{II} -Radikalstufen wurde zusätzlich durch die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Nebenprodukts **2** gestützt (5 bis 10% Ausbeute). Dieses ließ sich selektiv in Ausbeuten von ca. 30 bis 35% isolieren, wenn als Reaktionsmedium THF verwendet und die Ummetallierung erst nach dreitägigem Rühren abgebrochen wurde.

Anhand der Elementaranalyse des tiefgelben, kristallinen Feststoffs wurde **2** zunächst als $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\text{Tl}_2]_n$ angesehen.^[9] Wegen des Fehlens einer $\nu(\text{N-H})$ -Bande im IR-Spektrum und des Diamagnetismus von **2** wurde die Verbindung als gemischtvalentes $\text{Tl}^{\text{I}}/\text{Tl}^{\text{II}}$ -Amid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\text{Tl}_2]_2$ mit einer kovalenten Tl-Tl-Bindung formuliert (Schema 1). Dieser Strukturvorschlag wurde durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 2).^[10]

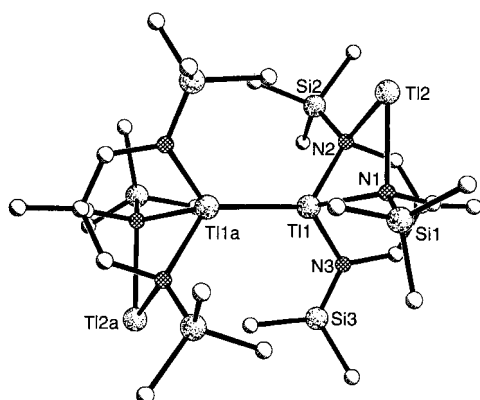


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Tl1-Tl1a 2.734(2), Tl1-N1 2.29(1), Tl1-N2 2.28(1), Tl1-N3 2.14(1), Tl2-N1 2.50(1), Tl2-N2 2.54(1), Tl1-Tl2 3.539(1), N1-Tl1-N2 78.9(4), N1-Tl2-N2 70.3(4), N1-Tl1-N3 93.5(5), N2-Tl1-N3 93.4(5), Tl2-Tl1-Tl1a 113.58(4); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für das isostrukturelle **3**: In1-In1a 2.8067(9), In1-N1 2.197(9), In1-N2 2.221(5), In1-N3 2.080(4), In2-N1 2.441(5), In2-N2 2.418(8), N1-In1-N2 80.1(3), N1-In2-N2 71.6(2), N1-In1-N3 96.1(3), N2-In1-N3 96.3(2). In beiden Kristallstrukturen liegen keine kurzen intermolekularen M-M-Kontakte vor (<4 Å).

Strukturelles Kernstück in **2** ist das Tl_2^{4+} -Fragment mit direkter M-M-Bindung, das durch das Ligandengerüst und die peripheren N-gebundenen SiMe_3 -Gruppen wirksam abgeschirmt ist. Der Tl-Tl-Abstand von 2.734(2) Å ist bemerkenswert kurz im Vergleich zu denen von früher beschriebenen Verbindungen mit Tl-Tl-Bindung, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Tl}-\text{Tl}[(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ mit 2.9142(5) (Klinkhammer et al.^[16]) und $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Tl}-\text{Tl}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2]$ mit 2.966(2) Å (Wiberg et al.^[17]), aber auch im Vergleich zum Metall-Metall-Abstand in den Tl_2^{4+} -Kationen in der Festkörperverbindung $\text{Tl}_{0.8}\text{Sn}_{0.6}\text{Mo}_7\text{O}_{11}$ (2.840(3) Å, Dronsowski und Simon^[18]). Die M-M-Bindungslänge in **2** ähnelt der durch Treboux und Barthelat für $\text{D}_{2d}-\text{Tl}_2\text{H}_4$ auf HF-SCF-Niveau berechneten (2.775 Å).^[15] Dennoch sollten derartige Vergleiche angesichts der großen Variationsbreite der kovalenten M-M-Bindungslängen in der Schwermetallchemie und ihrer Abhängigkeit von der Ligandsphäre der Metalle mit Vorsicht betrachtet werden. Die Fülle an Daten für den isoelektronischen „Nachbarn“ im Periodensystem, Hg_2^{2+} , sollte als Warnung dienen.^[19]

Wie Schnöckel et al. kürzlich feststellten,^[20] ist Thallium das einzige Element der Gruppe 13, für das bisher kein „Ethan-Analogon“ der Art $[\text{X}_2(\text{D})\text{E}-\text{E}(\text{D})\text{X}_2]$ charakterisiert werden konn-

te (X = anionischer Ligand, D = neutraler Donorligand, E = Element der Gruppe 13 in der formalen Oxidationsstufe + II). Man kann **2** als nahen Verwandten dieses bisher fehlenden Verbindungstyps in der Systematik der zweiwertigen Elemente dieser Gruppe auffassen.

Das Indium(I)/Indium(II)-Analogon von **2**, $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\text{In}_2]_2$ **3**, wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durch Transmetallierung in Dioxan als gelber Feststoff erhalten. Der in Schema 1 dargestellte Strukturvorschlag basierte zunächst auf den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren,^[9] der Elementaranalyse und der Tatsache, daß die Verbindung kristallographisch isomorph zu **2** ist. Dies wurde zusätzlich durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt.^[10] Wie in **2** besetzen die In^{I} -Atome in **3** exponierte, periphere Positionen und verbrücken zwei Amido-N-Atome, während die In_2^{4+} -Einheit an den zentralen Bindungsstellen der beiden tripodalen Amidoliganden koordiniert ist. Daß **2** und **3** in der Tat als gemischtvalente Verbindungen aufgefaßt werden müssen, ergibt sich auch aus den Amido-N-Bindungslängen zur zentralen M_2^{4+} -Einheit, die kürzer sind als die M-N-Abstände zu den M^{I} -Zentren (**2**: $d_{\text{av}}(\text{Tl}^{\text{II}}-\text{N}) = 2.24$, $d_{\text{av}}(\text{Tl}^{\text{I}}-\text{N}) = 2.52$ Å; **3**: $d_{\text{av}}(\text{In}^{\text{II}}-\text{N}) = 2.17$, $d_{\text{av}}(\text{In}^{\text{I}}-\text{N}) = 2.43$ Å). Die M-M-Bindungslänge von 2.807(1) Å ist größer als der Tl1-Tl1a-Abstand in **2**, liegt aber im Bereich der von Uhl und anderen festgestellten Werte für kovalente In-In-Bindungen.^[21] Verbindung **3** ist gänzlich unreaktiv gegenüber Isocyaniden und Heteroallenen, deren Insertion in die In-In-Bindung in ähnlichen Verbindungen festgestellt wurde.^[22] Dies ist vermutlich auf die wirksame Abschirmung der M-M-Bindung zurückzuführen.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 1.0 g $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{NHSiMe}_3)_3$ (3.00 mmol) in 30 mL Dioxan (**1**, **3**) oder THF (**2**) wurden 3.60 mL (9.00 mmol) einer 2.5 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan bei 0°C (–35°C bei **2**) zugetropft. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur und 1 h Rühren wurde es auf 0°C (–35°C bei **2**) abgekühlt und 2.16 g (9.00 mmol) TiCl_4 (1.35 g, 9.00 mmol InCl_3 bei **3**) zugegeben. Bei **3** wurde ein sofortiger Farbumschlag nach Dunkelbraun beobachtet. Nach 3 h (3 d bei **2**) Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 20 mL Toluol extrahiert. Nach Zentrifugieren wurde die rote (**1**), gelbe (**2**) oder rotbraune (**3**) Lösung auf ca. 8 mL (**1**) oder 5 mL (**2**, **3**) eingedunstet und bei –35°C aufbewahrt. Im Laufe mehrerer Tage kristallisierten **1** als roter und **2** sowie **3** als tiefgelbe Feststoffe. Ausbeuten: **1**: 1.76 g (70%); **2**: 0.78 g (35%); **3**: 0.67 g (40%).

Eingegangen am 12. August 1996 [Z 9447]

Stichworte: Indium · Thallium · Niedervalente Verbindungen

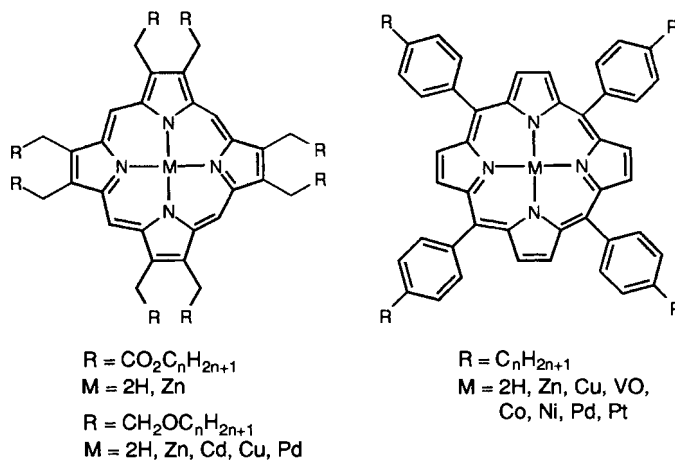
- [1] *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, 1992.
- [2] Für $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen in Ag^+ - und Au^+ -Verbindungen, siehe z. B.: a) A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2074; b) P. Pykkö, Y.-F. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604; c) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11; d) *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391; e) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 561; f) M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.
- [3] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [4] a) C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1688; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5024; c) in Lit. [1], S. 45; siehe auch: H. Schumann, C. Janiak, J. Pickart, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789.
- [5] G. Treboux, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870.
- [6] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625. Für weitere Strukturen von Thallium(I)-amiden siehe: S. D. Waezsada, T. Belgardt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1351; K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 167, zit. Lit.
- [7] L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489.
- [8] K. W. Hellmann, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5974.

- [9] Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten ($^1\text{H-NMR}$: 200.13 MHz, C_6D_6 , 295 K, $^{13}\text{C-NMR}$: 50.32 MHz, C_6D_6 , 295 K, die Metall-Analysen wurden von 200 bis 300 mg Proben erhalten): 1: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_5$: Ti 60.67, C 19.97, H 4.37, N 4.99; gef.: Ti 60.61, C 21.01, H 4.54, N 5.38; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.15$ (br. s, 54H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.56 (s, 3H, H_3CC), 0.66 (s, 3H, H_3CC), 2.99–3.78 (br. m, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Die Ergebnisse kryoskopischer Untersuchungen in Benzol deuten daraufhin, daß die Verbindung vollständig in ihre beiden Komponenten dissoziiert. 2: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_4$: Ti 55.28, C 22.74, H 4.91, N 5.68; gef.: Ti 55.11, C 22.21, H 4.63, N 5.45; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.28$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.46 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.70 (s, 3H, CH_3), 3.50–4.30 (br., $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{In}_4$: In 40.98, C 30.01, H 6.48, N 7.50; gef.: In 40.87, C 29.89, H 6.41, N 7.39; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.24$ (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.59 (s, 6H, H_3CC), 2.96 (d, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.22 (d, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.50 (s, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.7$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27.8 (H_3CC), 37.8 (H_3CC), 58.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 63.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).
- [10] Kristallstrukturdaten von 1: $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_5$, $M = 1684.31$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.377(10)$, $b = 13.900(13)$, $c = 15.769(13)$ Å, $\alpha = 105.58(6)$, $\beta = 94.57(4)$, $\gamma = 103.29(5)^\circ$, $V = 2514(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.225$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.136$ mm⁻¹, der Datensatz wurde mit einem im Öltropfen schockgekühlten Kristall ($0.6 \times 0.5 \times 0.1$ mm) erhalten, [23] Reflexe im Bereich von $4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ mit einem Stoe-Siemens-AED; von den 5951 gesammelten Reflexen waren 5456 unabhängig; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen F^2 ; [24b] $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.052$ und $wR2 = 0.143$ (alle Daten) mit $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ und $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$; höchste Restelektronendichte: 4.04 e Å^{-3} ; Kristallstrukturdaten für 2: $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_4$, $M = 1478.94$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.109(5)$, $b = 16.885(5)$, $c = 12.411(10)$ Å, $\beta = 90.77(4)$, $V = 2328(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.110$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.984$ mm⁻¹; der Datensatz wurde mit einem im Öltropfen schockgekühlten Kristall ($0.6 \times 0.5 \times 0.1$ mm) erhalten [23], Reflexe im Bereich von $8 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ mit einem Stoe-Siemens-AED. Von den 4859 gesammelten Reflexen waren 3034 unabhängig; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen F^2 ; [24b] $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.054$ und $wR2 = 0.150$ (alle Daten) mit $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ und $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$; höchste Restelektronendichte: 3.09 e Å^{-3} ; Kristallstrukturdaten für 3: $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{In}_4$, $M = 1120.74$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.365(2)$, $b = 17.046(2)$, $c = 12.484(2)$ Å, $\beta = 90.03(1)$, $V = 2418.5(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.056$ mm⁻¹; der Datensatz wurde mit einem hellgelben Kristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm) erhalten, Reflexe im Bereich von $4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; von den 5487 gesammelten Reflexen waren 2744 symmetrie-unabhängig; Strukturlösung mit Direkten Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen F^2 ; [24b] $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.032$ und $wR2 = 0.093$ (alle Daten) mit $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ und $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$; höchste Restelektronendichte: 0.43 e Å^{-3} ; für alle Strukturen wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-134“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director of the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] G. Igel-Mann, A. Savin, H. Preuß in Lit. [1], S. 3; W. Kutzelnigg, F. Schmitz in Lit. [1], S. 17.
- [12] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1967.
- [13] Beispiele: a) J. S. Casas, A. Castineiras, I. Haiduc, A. Sanchez, J. Sordo, E. M. Vasques-Lopez, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1805; b) H. Pritzkow, P. Jennische, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **1975**, *29*, 60; c) R. Atencio, J. Barbera, C. Cativiela, F. J. Lahoz, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11558; d) P. Jutzi, D. Wegener, M. B. Hursthouse, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1660; e) P. Jutzi, J. Schnittger, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1991**, *124*, 4870; f) D. Labahn, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *ibid.* **1991**, *124*, 1127.
- [14] P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660, zit. Lit.
- [15] Alle Versuche, ein Radikal ESR-spektrometrisch während der Ummetallierung zu detektieren, schlugen fehl.
- [16] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681.
- [17] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65.
- [18] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 758.
- [19] Beispiele für strukturell charakterisierte Hg_2^{2+} -Verbindungen mit $d(\text{Hg-Hg}) = 2.5$ bis 2.9 Å: a) R. C. Elder, J. Halpern, J. S. Pond, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6877; b) D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1639; c) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 893; d) D. Taylor, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2647; e) K. Brodersen, G. Liehr, M. R. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3291; f) K. Brodersen, G. Liehr, M. R. Rosenthal, G. Thiele, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 3354; g) K. Brodersen, G. Liehr, W. Roly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 166; h) K. Brodersen, N. Hacke, G. Liehr, *ibid.* **1975**, *414*, 1; i) K. Brodersen, R. Dolling, G. Liehr, *ibid.* **1980**, *464*, 17; j) J. C. Dewan, D. L. Kepert, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 490.
- [20] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [21] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386.
- [22] W. Uhl, persönliche Mitteilung. Zu Insertionen von Isocyaniden in Al-Al- und Ga-Ga-Bindungen siehe: W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1587; W. Uhl, J. Hahn, U. Schütz, S. Pohl, W. Saak, J. Martens, J. Manikowski, *ibid.* **1996**, *129*, 897.
- [23] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [24] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) SHELXL-96, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.

Niedrigschmelzende, flüssigkristalline Metalloporphyrine**

Qing Min Wang und Duncan W. Bruce*

Die der Porphyrineinheit eigene scheibenartige Form war der Anlaß für erste Arbeiten über flüssigkristalline Porphyrine, wobei achtfach an der Peripherie substituierte Systeme im Mittelpunkt standen, die columnare Mesophasen bilden (Schema 1 links).^[1] Spätere Arbeiten über columnare Systeme von Shimizu



Schema 1. Porphyrine, die columnare Mesophasen bilden.

et al. hatten meso-tetrasubstituierte Porphyrine zum Thema, deren Phasen lamello-columnar waren (Schema 1 rechts).^[2] Seit kurzem interessieren wir uns für die Synthese von Porphyrinen, die eine eher lineare Form haben, weil wir hofften, so zu Materialien mit Mesophasen zu kommen, die normalerweise von stäbchenförmigen (calamitischen) Molekülen gebildet werden.

[*] Prof. Dr. D. W. Bruce
Department of Chemistry, University of Exeter
Stocker Road, Exeter EX44QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1392/263434
E-mail: d.bruce@exeter.ac.uk.

Dr. Q. M. Wang
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Sino-British-Friendship-Stipendium für QMW unterstützt.