

Abb. 1. Struktur von **7** (Dimer) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: 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<sup>-4</sup> Torr.

**4**: IR:  $\nu$ (BHB) 2100 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -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,  $\mu$ -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,  $\mu$ -C-BEt<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (80.3 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 82.9 ( $\mu$ -C-BEt<sub>2</sub>), 13.3 (B(2,5)), -12.1 (B(3,4)); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, -60 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.8 (breit, C(1)), 17.2 (breit,  $\mu$ -C) 17.5, 13.9 (C(1)-Et), 31.5, 16.0 ( $\mu$ -C-Et), 2.3 (breit), 8.2 (breit), 12.3, 13.4 (B(2,3,4,5)-Et), 18.5 (breit), 8.9 ( $\mu$ -C-BEt<sub>2</sub>).

**5**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 25 °C,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = -2.15 (breit, 1 H, B(3)-H-B(4)), -1.47 m, 1.88 m, 2.20 m, 1.06 m (6 H,  $\mu$ -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); <sup>11</sup>B-NMR (80.3 MHz, 25 °C,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = -27.8 (B(1)), 17.8, 12.3 (B(3,4)), 39.6 (B(5)); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, -40 °C,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = 91.5 (breit, C(2)), 41.3 (breit,  $\mu$ -C (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) = 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 ( $\mu$ -C-Et).

**7**: Eine Lösung von  $[\text{NaBEt}_3\text{H}]$  in Hexan (6.02 M; 0.14 mL, 0.84 mmol) wurde unter Röhren zu einer Lösung von 0.204 g (0.836 mmol) von **5** in 5 mL Hexan zugegeben. Dabei wurde  $\text{H}_2$  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. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 25 °C,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = -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); <sup>11</sup>B-NMR (80.3 MHz, 25 °C,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = -39.1 (B(1)), 10.3 (B(5,6)), 28.9 (B(3)); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, -30 °C,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = 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 „Et<sub>2</sub>BH“ 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** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{B}_8\text{Na}_2$ ;  $M = 531.2$ ; farbloser Kristall von unregelmäßiger Gestalt;  $0.40 \times 0.30 \times 0.25$  mm): monoklin;  $P_{2_1}/n$ ;  $a = 10.347(2)$ ,  $b = 13.791(2)$ ,  $c = 12.365(2)$  Å,  $\beta = 100.22(2)$ °;  $V = 1736.4$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.016$  g cm<sup>-3</sup>; Datensammlung mit einem Siemens-P4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ ; Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å;  $2.0 < 2\theta < 55$ °);  $T = 173$  K; 5165 Reflexe, 3954 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0355$ ), 2731 beobachtete Reflexe, [ $F > 3.0\sigma(F)$ ]; 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<sup>-3</sup>. 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. Sirwardane, 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<sup>I</sup>/M<sup>II</sup>-Verbindungen (M = In, Tl)\*\*

Konrad W. Hellmann, Lutz H. Gade,\*  
Alexander Steiner, Dietmar Stalke und Frank Möller  
Wilhelm Gade zum 70. Geburtstag gewidmet

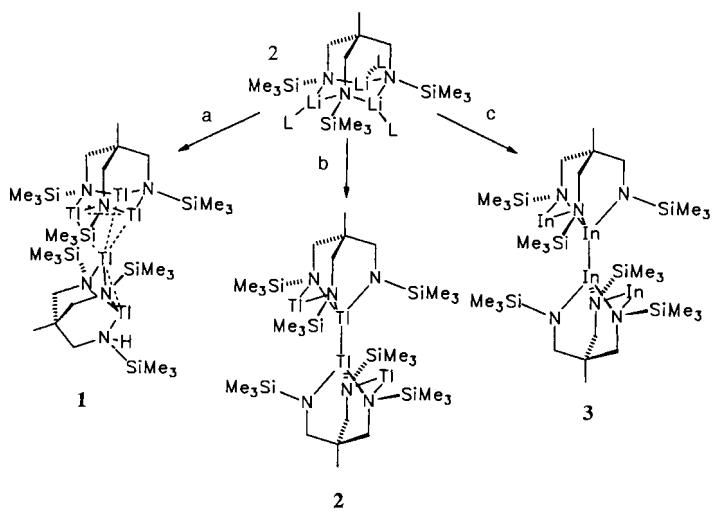
Bei den schweren Elementen der Gruppen 11 bis 15 kommen intra- und intermolekulare Wechselwirkungen vor, die mit konventionellen chemischen Bindungstheorien nicht erklärt werden

[\*] 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.<sup>[1-3]</sup> In jüngster Zeit haben die Aggregationsformen, die in den Kristallstrukturen von  $Tl^I$ -Verbindungen vorliegen, große Aufmerksamkeit erregt.<sup>[4, 5]</sup> 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  $[CH_3Si\{N(Tl)Bu\}_3]_2$ <sup>[6]</sup> erwähnt werden. Die von uns entwickelten tripodalen Amidoliganden des Typs  $[CH_3C(CH_2NR)_3]^{3-}$ <sup>[7]</sup> eröffneten die Möglichkeit, die intermolekulare Aggregation über Metallatome genauer zu untersuchen, vor allem unter dem Gesichtspunkt des durch das Ligandgerüst eingeschränkten Konformationsraums. Darüber hinaus schien 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  $[H_3CC\{CH_2N(Li)SiMe_3\}_3]_2$ <sup>[7]</sup> 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  $[H_3CC\{CH_2N(Li)SiMe_3\}_3](\text{Dioxan})_3$ <sup>[8]</sup> 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  $[(H_3CC(CH_2NSiMe_3)_3)_2(H)Tl_5]$  in Einklang waren. Ein vollständiger Metall-Metallaustausch hatte also nicht stattgefunden, und die  $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Bande im IR-Spektrum der Substanz war ein Hinweis darauf, daß zumindest eine der Amidogruppen in eine sekundäre Aminogruppe umgewandelt worden war. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -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.<sup>[9]</sup> Das Hauptprodukt konnte nur durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zweifelsfrei als  $[(H_3CC(CH_2NSiMe_3)_3)_2(H)Tl_5]$  1 identifiziert und charakterisiert werden.<sup>[10]</sup>

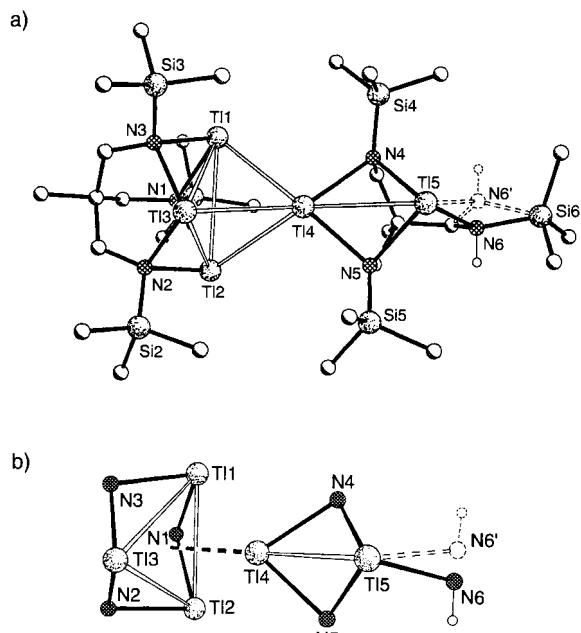


Abb. 1. a) Molekülstruktur von 1 im Kristall und b) der  $Tl_5$ -„Kern“ von 1; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (die mit einem Stern markierten Daten sind Mittelwerte): Tl1-Tl2 3.707(3), Tl1-Tl3 3.837(3), Tl2-Tl3 3.756(3), Tl4-Tl1 3.409(3), Tl4-Tl2 3.541(3), Tl4-Tl3 3.479(3), Tl4-Tl5 3.403(3), 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 metalliertes 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 ( $d_{av}(Tl\text{-Amido-N}) = 2.43$  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<sup>[11]</sup>) 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  $\alpha$ -Thallium (3.408 und 3.457 Å).<sup>[12]</sup> Solche kleinen M-M-Abstände sind für einige  $Tl^I$ -Verbindungen sowie andere geschlossenschalige Schwermetallverbindungen beschrieben worden.<sup>[13]</sup> Die diesem Phänomen zugrundeliegenden Wechselwirkungen sind in den vergangenen fünf Jahren Gegenstand intensiver theoretischer Diskussionen gewesen.<sup>[15, 14]</sup> 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.<sup>[15]</sup> Hiermit steht die Abscheidung von Tl-Metall im Laufe der Ummetallierung sowie die Möglichkeit zur vollständigen thermischen Entmetallierung zum freien Amin  $H_3CC(CH_2NHSiMe_3)_3$  in Einklang. Die Vorstellung von Tl<sup>II</sup>-Radikalzwischenstufen 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 Röhren abgebrochen wurde.

Anhand der Elementaranalyse des tiefgelben, kristallinen Feststoffs wurde 2 zunächst als  $[H_3CC(CH_2NHSiMe_3)_3Tl_2]$ , angesesehen.<sup>[19]</sup> Wegen des Fehlens einer ν(N-H)-Bande im IR-Spektrum und des Diamagnetismus von 2 wurde die Verbindung als gemischtvaleentes Tl<sup>I</sup>/Tl<sup>II</sup>-Amid  $[H_3CC(CH_2NHSiMe_3)_3Tl_2]$  mit einer kovalenten Tl-Tl-Bindung formuliert (Schema 1). Dieser Strukturvorschlag wurde durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 2).<sup>[10]</sup>

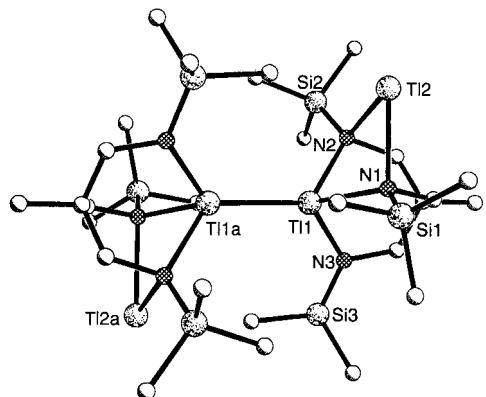


Abb. 2. Molekülstruktur von 2 im Kristall; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Tl1-Tl1a 2.734(2), Tl1-N1 2.29(1), Tl1-N2 2.28(1), Tl1-N3 2.14(1), Tl2-N1 2.50(1), Tl2-N2 2.54(1), Tl1-Tl2 3.539(1), N1-Tl1-N2 78.9(4), N1-Tl2-N2 70.3(4), N1-Tl1-N3 93.5(5), N2-Tl1-N3 93.4(5), Tl2-Tl1-Tl1a 113.58(4); 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<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Fragment mit direkter M-M-Bindung, das durch das Ligandgerüst und die peripheren N-gebundenen SiMe<sub>3</sub>-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,  $[(Me_3Si)_2Si]_2Tl-Tl[Si(Me_3)_3]_2$  mit 2.9142(5) (Klinkhammer et al.<sup>[16]</sup>) und  $[(Bu_3Si)_2Tl-Tl(SiBu_3)_2]$  mit 2.966(2) Å (Wiberg et al.<sup>[17]</sup>), aber auch im Vergleich zum Metall-Metall-Abstand in den Tl<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Kationen in der Festkörperverbindung Tl<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.6</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (2.840(3) Å, Dronskowski und Simon<sup>[18]</sup>). Die M-M-Bindungslänge in 2 ähnelt der durch Treboux und Barthelat für  $D_{2d}$ -Tl<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf HF-SCF-Niveau berechneten (2.775 Å).<sup>[5]</sup> 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<sub>2</sub><sup>2+</sup>, sollte als Warnung dienen.<sup>[19]</sup>

Wie Schnöckel et al. kürzlich feststellten,<sup>[20]</sup> ist Thallium das einzige Element der Gruppe 13, für das bisher kein „Ethan-Analog“ der Art [X<sub>2</sub>(D)E-E(D)X<sub>2</sub>] charakterisiert werden kann-

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,  $[H_3CC(CH_2NHSiMe_3)_3In_2]$  3, wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durch Transmetallierung in Dioxan als gelber Feststoff erhalten. Der in Schema 1 dargestellte Strukturvorschlag basierte zunächst auf den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren,<sup>[19]</sup> der Elementaranalyse und der Tatsache, daß die Verbindung kristallographisch isomorph zu 2 ist. Dies wurde zusätzlich durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt.<sup>[10]</sup> Wie in 2 besetzen die In<sup>I</sup>-Atome in 3 exponierte, periphere Positionen und verbrücken zwei Amido-N-Atome, während die In<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Einheit an den zentralen Bindungsstellen der beiden tripodalen Amidoliganden koordiniert ist. Daß 2 und 3 in der Tat als gemischtvaleente Verbindungen aufgefaßt werden müssen, ergibt sich auch aus den Amido-N-Bindungslängen zur zentralen M<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Einheit, die kürzer sind als die M-N-Abstände zu den M<sup>I</sup>-Zentren (2:  $d_{av}(Tl^{II}-N) = 2.24$ ,  $d_{av}(Tl^{I}-N) = 2.52$  Å; 3:  $d_{av}(In^{II}-N) = 2.17$ ,  $d_{av}(In^{I}-N) = 2.43$  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.<sup>[21]</sup> Verbindung 3 ist gänzlich unreaktiv gegenüber Isocyaniden und Heteroallen, deren Insertion in die In-In-Bindung in ähnlichen Verbindungen festgestellt wurde.<sup>[22]</sup> Dies ist vermutlich auf die wirksame Abschirmung der M-M-Bindung zurückzuführen.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von 1.0 g  $H_3CC(CH_2NHSiMe_3)_3$  (3.00 mmol) in 30 mL Dioxan (1, 3) oder THF (2) wurden 3.60 mL (9.00 mmol) einer 2.5 M *n*BuLi-Lösung in Hexan bei 0 °C (–35 °C bei 2) zugetropft. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur und 1 h Röhren wurde es auf 0 °C (–35 °C bei 2) abgekühlt und 2.16 g (9.00 mmol) TlCl (1.35 g, 9.00 mmol InCl bei 3) zugegeben. Bei 3 wurde ein sofortiger Farbumschlag nach Dunkelbraun beobachtet. Nach 3 h (3 d bei 2) Röhren 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) eingeeignet 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%).

Ein eingegangen am 12. August 1996 [Z 9447]

### Stichworte:

Indium · Thallium · Niedervalente Verbindungen

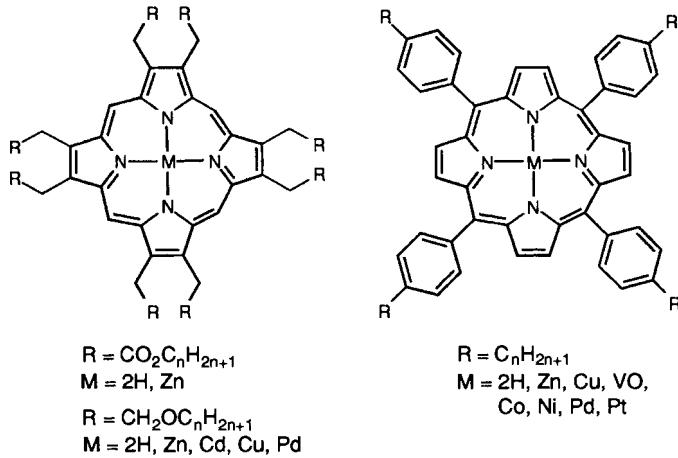
- [1] *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, 1992.
- [2] Für  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen in  $Ag^+$ - und  $Al^+$ -Verbindungen, siehe z. B.:  
 a) A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2074; b) P. Pyykkö, 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. Pyykkö, *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. Waczsada, 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,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K, die Metall-Analysen wurden von 200 bis 300 mg Proben erhalten): 1: ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{73}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_5$ : 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, 54 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.56 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 0.66 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 2.99–3.78 (br. m, 12 H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ). Die Ergebnisse kryoskopischer Untersuchungen in Benzol deuten darauf hin, daß die Verbindung vollständig in ihre beiden Komponenten dissoziert. 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, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.46 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.70 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.50–4.30 (br. s,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ); 3: ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{In}_4$ : In 49.08, 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, 36 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.38 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.59 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 2.96 (d,  $^2J_{\text{HH}}$  = 13.6 Hz, 4 H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ), 3.22 (d, 4 H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ), 3.50 (s, 4 H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.8 ( $\text{H}_3\text{CC}$ ), 37.8 ( $\text{H}_3\text{CC}$ ), 58.4 ( $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ), 63.5 ( $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ).
- [10] Kristallstrukturdaten von 1:  $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_5$ ,  $M$  = 1684.31, triklin, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $a$  = 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) Å $^3$ ,  $Z$  = 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-Fehlerquadrate-Methode gegen  $F^2$ ; [24b]  $R_1$  = ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.052 und  $wR2$  = 0.143 (alle Daten) mit  $R1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$ ; 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) $^\circ$ ,  $V$  = 2328(2) Å $^3$ ,  $Z$  = 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-Fehlerquadrate-Methode gegen  $F^2$ ; [24b]  $R1$  = ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.054 und  $wR2$  = 0.150 (alle Daten) mit  $R1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$ ; 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) Å $^3$ ,  $Z$  = 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 symmetriee-unabhängig; Strukturlösung mit Direkten Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen  $F^2$ ; [24b]  $R1$  = ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.032 und  $wR2$  = 0.093 (alle Daten) mit  $R1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$ ; höchste Restelektronendichte: 0.43 e Å $^{-3}$ ; für alle Strukturen wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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@chemcrys.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, 1158; d) P. Jutzi, D. Wegener, M. B. Hursthouse, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1660; e) P. Jutzi, J. Schnitter, 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  $\text{Hg}_2^{2+}$ -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, I. 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).<sup>[1]</sup> Späteren 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).<sup>[2]</sup> 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 EX4 4QD (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.