

Fe3-Hg5), die in der Ebene des Sechsrings liegt. Ebenso wie in **1** weisen die Quecksilberzentren in **3** die formale Ladung +2 auf (d¹⁰-Konfiguration). Dementsprechend sind nur sehr große Hg-Hg-Abstände vorhanden, die 306.4(2) pm überschreiten.

Experimentelles

- 1:** Zu einer Suspension von 0.43 g (0.67 mmol) [Fe(CO)₄(HgCl)₂] in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.53 mL (2.7 mmol) *t*BuSSiMe₃ gegeben. Es entsteht sofort ein gelbes Pulver und die Lösung färbt sich innerhalb von zwei Tagen gelb. Nach drei Tagen bilden sich aus der Reaktionslösung orangefarbene Nadeln von **1** (Ausbeute 45%).
- 2:** Zu einer Suspension von 0.34 g (0.47 mmol) [Fe(CO)₄(HgBr)₂] in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.18 mL (0.9 mmol) *t*BuSSiMe₃ gegeben. Überschichtet man die braune Reaktionslösung mit *n*-Heptan, so bilden sich nach zwei Wochen kleine, orangefarbene Kristalle von **2** neben viel schwarzbraunem Niederschlag (Ausbeute 15%).
- 3:** Zu einer Suspension von 0.50 g (0.7 mmol) [Fe(CO)₄(HgBr)₂] in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.27 mL (1.4 mmol) *t*BuSSiMe₃ gegeben. Innerhalb einiger Wochen bilden sich in der gelbbraunen Reaktionslösung ein hellbrauner Niederschlag und kleine, orangefarbene Kristalle von **3** (Ausbeute 30%). Die Elementaranalysen (Hg, Fe, C, H) von **1–3** entsprechen den angegebenen Formeln.

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11205]

Stichwörter: Cluster • Eisen • Quecksilber • Röntgenstrukturanalyse • S-Liganden

- [1] I. Dance, K. Fischer, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637.
- [2] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303.
- [3] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943; J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1176.
- [4] S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2215.
- [5] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426; T. Voßmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12881.
- [6] H. Hock, H. Stuhlmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 2097; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 431.
- [7] R. Ahlrichs, M. von Arnim, J. Eisenmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 233.
- [8] J. J. Vittal, P. A. W. Dean, N. C. Payne, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 2043; P. A. W. Dean, J. J. Vittal, Y. Wu, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2180.
- [9] A. J. Canty, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 677.
- [10] T. Alsina, W. Clegg, K. A. Fraser, J. Sola, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1010.
- [11] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-IPDS (Mo_{Kα}-Strahlung); Datensammlung und -verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93). – **1**: monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14), *Z*=4, *T*=200 K; *a*=1106.4(2), *b*=4379.6(9), *c*=1208.7(2) pm, $\beta=107.69(3)$ °, *V*=5580(2) $\times 10^6$ pm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=206.57 \text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\max}=48$ °, 17550 Reflexe (empirische Absorptionskorrektur), davon 7529 unabhängige (*R*_{int}=0.1259) und 6014 beobachtete mit *I*>2σ(*I*), 622 Parameter (Hg-, Fe-, Cl-, S-, O- und C-Zentren wurden anisotrop verfeinert und H-Zentren auf idealisierten Lagen eingeführt); max. Restelektronendichte 3.868 e Å⁻³; *R*1=0.0758, *wR*2=0.2407. – **2**: 2C₇H₈; monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), *Z*=4, *T*=200 K; *a*=3061.7(8), *b*=1651.2(6), *c*=3244.9(10) pm, $\beta=110.97(2)$ °, *V*=15318(8) $\times 10^6$ pm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=205.43 \text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\max}=45$ °, 36397 Reflexe (empirische Absorptionskorrektur), davon 9740 unabhängige (*R*_{int}=0.0874) und 6748 beobachtete mit *I*>2σ(*I*), 695 Parameter (Hg-, Fe-, Br-, S-, O- und C-Zentren wurden anisotrop verfeinert und H-Zentren auf idealisierten Lagen eingeführt); max. Restelektronendichte 2.394 e Å⁻³; *R*1=

0.0501, *wR*2=0.1333. Bei der Fehlordnung von Hg7 wurde eine Besetzung der dreifach fehlgeordneten Lage von 1/3 angenommen. – **3**: 5C₇H₈; monoklin, Raumgruppe *I2/a* (Nr. 15), *Z*=4, *T*=190 K; *a*=3145.9(6), *b*=3205.8(6), *c*=3380.2(7) pm, $\beta=101.62(3)$ °, *V*=33391(12) $\times 10^6$ pm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=224.80 \text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\max}=45$ °, 59953 Reflexe (empirische Absorptionskorrektur), davon 21145 unabhängige (*R*_{int}=0.1009) und 14405 beobachtete mit *I*>2σ(*I*), 1099 Parameter (Hg-, Br-, Fe- sowie S-Zentren wurden anisotrop, O- und C-Zentren isotrop verfeinert; H-Zentren wurden nicht berechnet); max. Restelektronendichte 2.775 e Å⁻³; *R*1=0.0628, *wR*2=0.1718. **3** ist teilweise, auch im Schweratomgerüst, fehlgeordnet (Hg12-Hg15, Fe7, Fe11, Br6, Br7, Br11 und S9). Hinweise für das Vorliegen einer Überstruktur konnten nicht gefunden werden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlamm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408008, -408009 und -408010 angefordert werden.

- [12] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [13] C. L. Raston, A. H. White, S. B. Wild, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1905.
- [14] W. Gädé, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 803.
- [15] K. Brodersen, A. Knörr, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1193.
- [16] K. Brodersen, G. Liehr, W. Rölz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 166.
- [17] Zur Abschätzung der Valenzsumme nach Brese und O'Keeffe^[12] wurden die tabellierten Bindungs-Valenz-Parameter aus der Veröffentlichung verwendet. Für den nicht aufgeführten Wert für Hg-Fe(CO)₄ wurde ein Wert von 2.47 angenommen.
- [18] M. A. Witener, J. K. Baschkin, K. S. Hagen, J.-J. Girerd, E. Gamp, N. Edelstein, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5607.

Synthese und Struktur von 2,6-Trip₂C₆H₃Tl (Trip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂): eine auch im Festkörper monomere Arylthallium(I)-Verbindung mit einem einfach koordinierten Thalliumatom**

Mark Niemeyer* und Philip P. Power

Für Thallium, das schwerste Element der Gruppe 13, ist die Oxidationsstufe +I in wässrigen Medien die stabilste, doch trifft dies nicht für die bisher wenig untersuchten Organothallium(I)-Verbindungen mit σ-gebundenen Substituenten zu.^[1] Unter den Verbindungen mit einer Tl^I-C-Bindung waren lange Zeit nur solche mit Cyclopentadienyl-Liganden strukturell charakterisiert.^[2] Erst kürzlich berichteten Uhl et al. über die Synthese von Tl[C(SiMe₃)₃].^[3] Diese erste strukturell abgesicherte Alkylthallium(I)-Verbindung ist im Festkörper tetramer. Im Gegensatz dazu konnten Thallium(I)-Derivate, die Bindungen von einwertigem Thallium zu höheren Homo-

[*] Dr. M. Niemeyer

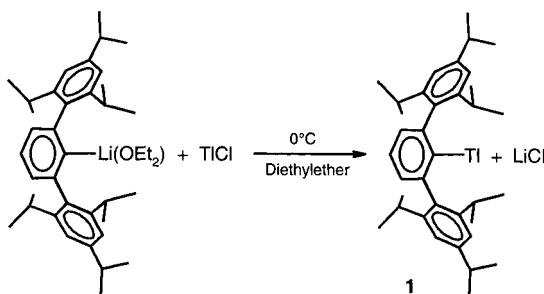
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4241
E-mail: niemeyer@iac.uni-stuttgart.de
Prof. P. P. Power
Department of Chemistry, University of California
Davis CA 95616 (USA)

[**] M. N. dankt Herrn Dr. K. W. Klinkhammer für hilfreiche Diskussionen und Herrn Prof. Dr. G. Becker für die großzügige Unterstützung.

logen der 14. Gruppe aufweisen, bislang nicht erhalten werden. Beim Versuch der Synthese entsprechender Verbindungen mit einer Tl-Si-Bindung bilden sich überraschenderweise die Thallium(II)-Spezies $Tl_2[Si(SiMe_3)_3]_4$ ^[4a] und $Tl_2(Si tBu_3)_4$ ^[4b].

Eindeutig charakterisierte Arylthallium(I)-Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Wir interessieren uns für ihre Herstellung, da sie möglicherweise als milde Reagenzien für die Synthese sonst nur schwer zugänglicher Arylderivate von Hauptgruppen- und Seltenerdelementen dienen können. Hierfür besonders geeignete Substituenten sind die Terphenyl-Liganden $2,6-Mes_2C_6H_3$ und $2,6-Trip_2C_6H_3$ ($Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2$, $Trip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$). Diese sterisch äußerst anspruchsvollen Reste wurden in den letzten Jahren erfolgreich zur Stabilisierung von Verbindungen mit niedrig koordinierten Atomen,^[5] Lewis-Donor-freien Verbindungen^[6] und neuartigen Mehrfachbindungssystemen^[7] eingesetzt.

Wir setzten Thallium(I)chlorid bei $0^\circ C$ mit $2,6-Trip_2C_6H_3\cdot Li\cdot Et_2O$ ^[5c] in Diethylether um (Schema 1). Nach einigen



Schema 1. Synthese von **1**.

Minuten wurde die Suspension rotorange, und nach der Aufarbeitung ließ sich die Arylthallium(I)-Verbindung **1** in Form leuchtend orangefarbener, äußerst oxidationsempfindlicher Kristalle in 58proz. Ausbeute isolieren. Entsprechend Schema 1 ließ sich auch $2,6-Mes_2C_6H_3Tl$ **2** herstellen; die erhaltene, als Feststoff tiefrote Verbindung ist allerdings thermisch äußerst labil und konnte bisher nur unvollständig charakterisiert werden. Frisch synthetisiertes **1** ist dagegen in der Mutterlauge bei $-40^\circ C$ längere Zeit haltbar, doch lässt sich der isolierte Feststoff nicht unbegrenzt lagern und zersetzt sich langsam auch bei tiefer Temperatur. Einmal gebildetes Thallium scheint den Zerfall autokatalytisch zu beschleunigen. In Lösung ist **1** thermisch weitgehend stabil, aber sehr lichtempfindlich. Setzt man etwa eine Benzol-Lösung von **1** im NMR-Röhrchen dem Sonnenlicht aus, so ist bereits nach wenigen Sekunden die Bildung eines Thalliumspiegels zu beobachten. Die am stärksten langwellig verschobene Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum von **1** liegt bei 487 nm. 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch lassen sich auch bei tiefer Temperatur (203 K) keine ^{203}Tl - oder ^{205}Tl -Koppungen nachweisen, was möglicherweise auf Austauschvorgänge in Lösung hindeutet.

Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse^[8] liegen im Festkörper monomere $2,6-Trip_2C_6H_3Tl$ -Einheiten (Abb. 1) mit einem einfach koordinierten Thalliumatom vor. Die kürzesten intermolekularen Tl-Tl- und Tl-C-Abstände be-

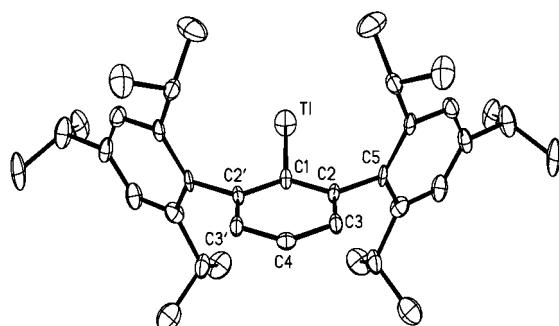
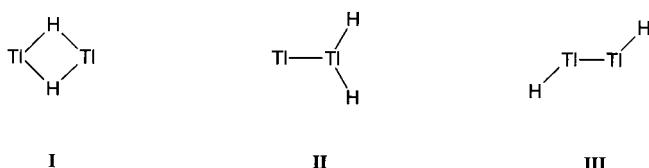


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall; Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Tl-C1 234(1), C1-C2 139(1), C2-C3 138(1), C3-C4 138(1); Tl-C1-C2 120.2(6), C2-C1-C2' 119(1).

tragen 681 bzw. 419 pm. Die Tl-C1-Bindung ist mit 234(1) pm nur unwesentlich kürzer als der entsprechende Wert bei $Tl_4[C(SiMe_3)_3]_4$ (Mittelwert 237 pm).^[3] Erwartungsgemäß sind die Abstände bei Arylthallium(III)-Derivaten kürzer (209–221 pm).^[11] Der Diederwinkel zwischen den Phenylsubstituenten der Trip-Reste und dem zentralen Phenylring beträgt 81° . Diese Abweichung von der Orthogonalität führt dazu, daß das Tl-Atom um 28 pm aus der Ebene des Phenylrings gedrängt wird. Zusätzlich zu der Tl-C1-Bindung gibt es Kontakte des Thalliumatoms zu C2 (327(1) pm) und C5 (335(1) pm), die allerdings geometrisch vorgegeben sind. In den schon länger bekannten neutralen Aren-Thallium(I)-Komplexen^[12] mit η^6 -Koordination betragen die Tl-C-Kontaktabstände 313–352 pm und die Abstände der Thalliumatome zu den Zentren der Arenringe 294–311 pm. Der entsprechende Wert für **1** liegt bei 392 pm, eine signifikante Wechselwirkung mit den Trip-Substituenten kann damit ausgeschlossen werden.

Im Festkörper monomere Tl^I -Verbindungen sind selten. Die bekannten Beispiele beschränken sich vor allem auf Thallium(I)trispyrazolylborate, in denen ein dreifach koordiniertes Metallzentrum vorliegt.^[1] Mit der unlängst publizierten Gasphasenstruktur von $Ga[C(SiMe_3)_3]$ ^[13] wurde erstmals eine monomere, einfach koordinierte metallorganische Verbindung eines Elements der 3. Hauptgruppe beschrieben. Nach unserem Wissen finden sich in der Literatur nur zwei Beispiele für ein Metallatom mit der Koordinationszahl 1 im festen Zustand.^[14] Die Zusammensetzung der als $2,4,6-Ph_3C_6H_2M$ ($M = Cu, Ag$) formulierten Verbindungen ist jedoch späteren Untersuchungen^[15] zufolge sehr zweifelhaft. Möglicherweise ist **1** also das erste Beispiel, oder zumindest eine sehr gute Annäherung, für ein einfach koordiniertes Metallatom im Festkörper.

Warum oligomerisiert **1** nicht? Nach semiempirischen^[16a] und Ab-initio-Rechnungen^[16b, c] am Modellsystem H_2Tl_2 weist die Energiehyperfläche mindestens drei Minima auf. Das stabilste Valenzisomer (Schema 2) ist das zweifach überbrückte Isomer **I**, danach folgen der Strukturtyp **II** und die *trans*-bent-Form **III**. Substituiert man die Wasserstoffatome durch den $2,6-Trip_2C_6H_3$ -Rest, so wird deutlich, daß sich das Valenzisomer **II** aus sterischen Gründen vermutlich nicht verwirklichen läßt. Dies trifft wohl auch für die verbrückte Form **I** zu, die beispielsweise in den sterisch weniger

Schema 2. Mögliche Valenzisomere für das System Tl₂H₂.

belasteten dimeren Komplexen 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂OTl^[17a] und TlN(SiMe₃)₂^[17b] festgestellt wurde. Mit dem kleineren 2,6-Mes₂C₆H₃-Liganden konnten entsprechende dimere Metall(I)-Verbindungen ($\{2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{M}\}_2$, M = Li^[6a] Na^[6c]) bereits synthetisiert werden. Möglicherweise liegt dieser Strukturtyp auch in der oben erwähnten Verbindung 2,6-Mes₂C₆H₃Tl 2 (tiefrote Farbe!) vor.

Für die *trans*-bent-Form **III** wurde bei einem H-Tl-Tl-Winkel von 115° unter Berücksichtigung relativistischer Pseudopotentiale eine Dissoziationsenergie von 14 kJ mol⁻¹ berechnet.^[16b] Dieser Strukturtyp liegt im Pentabenzylcyclpentadienylthallium(I)^[2c] vor. Dieselbe Verbindung kristallisiert auch in einer polymorphen Form^[1e] mit Cp-Tl···Cp-Abfolge, was ein Indiz für die relativ schwachen Tl^I-Tl^I-Wechselwirkungen ist. Aus sterischen Gründen sollte die *trans*-bent-Form **III** auch für **1** möglich sein, wie ein Vergleich mit dem kürzlich publizierten Dianion [2,6-Trip₂C₆H₃Ga₂]²⁻ ergibt.^[7c] Schon recht niedrige Energien, die durch Packungseffekte und Pauli-Abstoßungs Kräfte aufgebracht werden können, genügen offenbar, um die ungewöhnliche monomere Struktur von **1** zu stabilisieren.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 2,6-Trip₂C₆H₃Li · Et₂O^[5c] (2.39 g, 4.25 mmol) in 25 mL Diethylether gibt man Thalliumchlorid (1.02 g, 4.25 mmol) und röhrt die Suspension unter Lichtausschluß 5 h bei 0°C. Gebildetes Lithiumchlorid und Thallium werden schnell über eine Glasfilterfritte abgetrennt. Aus dem Filtrat scheiden sich bei –40°C orangefarbene, nadelförmige Kristalle von **1** ab. Ausbeute 1.69 g (58%). Schmp. (unter Argon) 242°C, teilweise Zersetzung unter Dunkelfärbung ab ca. 90°C. Wegen der begrenzten Löslichkeit gelang keine kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.19 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H; o/p-CH(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H; o/p-CH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H; o/p-CH(CH₃)₂), 2.86 (sept., ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2H; p-CH(CH₃)₂), 3.24 (sept., ³J(H,H) = 6.9 Hz, 4H; o-CH(CH₃)₂), 7.27 (s, 4H; m-Trip), 7.31 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1H; p-C₆H₃), 7.98 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H; m-C₆H₃); ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 24.6 (o/p-CH(CH₃)₂), 25.3 (o/p-CH(CH₃)₂), 30.8 (o-CH(CH₃)₂), 35.4 (p-CH(CH₃)₂), 121.1 (m-Trip), 125.0 (p-C₆H₃), 136.5 (br., m-C₆H₃), 138.7 (i-Trip), 146.0 (br., o-C₆H₃), 148.0 (o-Trip), 148.3 (p-Trip), Signal für i-C₆H₃ nicht detektiert; UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ε) = 400 (520), 487 nm (250); MS (70 eV): m/z (%): 686.4 (36) [M⁺ mit ²⁰⁵Tl], 685.4 (45) [M⁺ – H mit ²⁰⁵Tl], 482.4 (100) [C₃₆H₅₀⁺], 205.0 (60) [²⁰⁵Tl]; C,H-Analyse: ber. für C₃₆H₄₉Tl: C 63.02, H 7.20; gef.: C 61.35, H 7.34.

Eingegangen am 10. Oktober 1997 [Z11023]

Stichwörter: Hauptgruppenelemente • Niedervalente Verbindungen • Strukturaufklärung • Thallium

[1] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 107.

[2] a) E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **1963**, *199*, 1087; b) H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57; c) H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789; d) S. Harvey, C. L.

Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C1; e) H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *ibid.* **1988**, *354*, 7; f) H. Schumann, H. Kucht, A. Dietrich, L. Esser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1811; g) P. Jutzi, J. Schnittger, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1991**, *124*, 1693.

- [3] W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 64.
- [4] a) S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681; b) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *ibid.* **1996**, *108*, 110 bzw. **1996**, *35*, 65; weitere Beispiele für Verbindungen mit Tl-Tl-Bindung: c) R. Dronkowski, A. Simon, *ibid.* **1989**, *101*, 775 bzw. **1989**, *28*, 758; d) K. W. Hellmann, L. H. Gade, A. Steiner, D. Stalke, F. Möller, *ibid.* **1997**, *109*, 99 bzw. **1997**, *36*, 160.
- [5] a) J. J. Ellison, K. Ruhland-Senge, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 49; b) B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958; c) *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2150; d) R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920; e) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4688.
- [6] a) K. Ruhland-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353; b) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7264; c) *Organometallics* **1997**, *16*, 3258.
- [7] a) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578; b) R. S. Simons, P. P. Power, *ibid.* **1996**, *118*, 11966; c) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, G. H. Robinson, *ibid.* **1997**, *119*, 5471.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1**: orangefarbene Nadel (0.70 × 0.10 × 0.07 mm) aus Diethylether, C₃₆H₄₉Tl, M_r = 686.12, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, a = 7.916(5), b = 25.671(8), c = 16.196(6) Å, V = 3291(2) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.385 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}})$ = 4.927 mm⁻¹, Diffraktometer Syntex *P21*, schockgekühlter Kristall in Paratone N,^[9] T = 173 K, Wyckoff-Scan, Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 3711 gesammelte und 2962 symmetrieeinabhängige Reflexe, Programme SHELXTL 5.03 und SHELXL-97, Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 , Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome auf berechneten Lagen verfeinert, 198 Parameter, Absorptionskorrektur nach Ψ -Scans, $R1$ = 0.066 für 1792 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR2$ = 0.158 (alle Daten), max. Restelektronendichte 1.07 im Bereich des Thalliumatoms. Da Verbindungen des 2,6-Trip₂C₆H₃-Liganden gelegentlich zur Mischkristallbildung neigen^[10] und der isotrope Temperaturfaktor des Thalliumatoms mit 0.054 Å recht groß ist, wurde der Datensatz im Hinblick auf eine mögliche Verunreinigung mit 2,6-Trip₂C₆H₃ untersucht. Bei einer Teilbesetzung von 94% für das Thalliumatom ergibt sich zwar eine geringfügige Verbesserung des R -Wertes ($wR2$ = 0.157, $R1$ = 0.065), der isotrope Temperaturfaktor des Thalliums ändert sich jedoch nicht signifikant. Eine weitere denkbare Verunreinigung, 2,6-Trip₂C₆H₃I, ist NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch eindeutig auszuschließen. Der erhöhte Auslenkungsparameter ist deshalb unserer Meinung nach ausschließlich auf die niedrige Koordinationszahl des Thalliumatoms zurückzuführen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100750“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Diese Methode ist beschrieben in: H. Hope, *Experimental Organometallic Chemistry* (Hrsg.: A. L. Wayda, M. Y. Darenbourg), ACS Symposium Series 357, American Chemical Society, Washington, DC, **1987**, Kap. 10.
- [10] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694.
- [11] Recherche in der Cambridge Structural Database: F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [12] a) H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 414; b) S. H. Strauss, M. D. Noiroit, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3850; c) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 265; d) W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiβ, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 293; e) S. D. Waezsada, T. Belgardt, M.

- Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1351.
- [13] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics* **1996**, *15*, 1146. Das im Festkörper dimere $TiN(SiMe_3)_2^{[17b]}$ ist in der Gasphase ebenfalls monomer: D. Shorokhov, A. Haaland, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 436.
- [15] A. Haaland, K. Rydpal, H. P. Verne, W. Scherer, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2443.
- [16] a) C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924; b) P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660; c) G. Treboux, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870.
- [17] a) H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3829; b) K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 167.

Charakterisierung von supramolekularen Wasserstoffbrücken-Aggregaten durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie nach Markierung mit Ag^{+} **

Katrina A. Jolliffe, Mercedes Crego Calama, Roel Fokkens, Nico M. M. Nibbering, Peter Timmerman* und David N. Reinhoudt*

Synthesen, die auf der Knüpfung nichtkovalerter Bindungen beruhen, sind eine wertvolle Alternative zur klassischen Chemie der kovalenten Bindungen. Sie haben sich für viele wissenschaftliche und technologische Disziplinen, von den Materialwissenschaften bis zur Molekularelektronik, zu einem Gebiet von außerordentlichem Interesse entwickelt.^[1, 2] Die Identifizierung von kleinen, über H-Brücken zusammengehaltenen Dimeren^[3] oder Aggregaten,^[4] die auf Metallkoordination beruhen, ist relativ einfach. Bei großen Mehrkomponenten-Aggregaten, die durch schwache Kräfte zusammengehalten werden, ist die Charakterisierung dagegen schwierig und daher eine der großen Herausforderungen auf diesem Gebiet.^[5]

Die meisten Untersuchungen beruhen auf NMR-Daten der gelösten Verbindungen sowie Dampfdruckosmometrie- und/oder Gelpermeationschromatographie-Daten.^[1, 6] Die NMR-Daten liefern nur Informationen über die Stöchiometrie des Aggregats, die beiden anderen Methoden liefern hingegen mittlere Molekulargewichte, wobei der Fehler bis zu 20% beträgt. Gelegentlich werden Licht- oder Neutronenstreudata-

ten^[7] oder Einkristallröntgenstrukturanalysen veröffentlicht.^[8] Die Charakterisierung von schwach (nichtkovalent) gebundenen Aggregaten durch Massenspektrometrie, der einzigen Technik, die quantitative Daten zur Molekülzusammensetzung liefert, ist allerdings bisher selten gelungen.^[9] Für H-Brücken-Aggregate sind nur zwei Fälle von Lehn et al. und Whitesides et al. beschrieben worden.^[10] Die Ionenmarkierungsmethoden, die sie verwenden, erfordern aber entweder die kovalente Anbindung von Benzo[18]krone-6-Einheiten an eine der Komponenten oder gelingen nur bei extrem stabilen Aggregaten.

Wir beschreiben hier eine neue Ag^+ -Markierungstechnik für die massenspektrometrische Charakterisierung durch H-Brücken zusammengehaltener Mehrkomponenten-Aggregate. Die Methode basiert auf der bemerkenswert hohen Affinität von Ag^+ -Ionen für manche aromatische π -Donorsysteme^[11, 12] und Cyangruppen,^[13] und sie eröffnet einen zerstörungsfreien Weg zu positiv geladenen H-Brücken-Aggregaten, die einfach durch Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptionsionisierung (MALDI-TOF-MS)^[14] detektiert werden können. Die Methode ist sowohl auf thermodynamisch stabile (Typ A) als auch weniger stabile (Typ B) anwendbar (Abb. 1). Außerdem zeigen wir, daß die MALDI-TOF-MS-Daten im Einklang mit den 1H -NMR-spektroskopischen Daten zur Stabilität dieser Aggregate in Lösung sind.^[8d, 15]

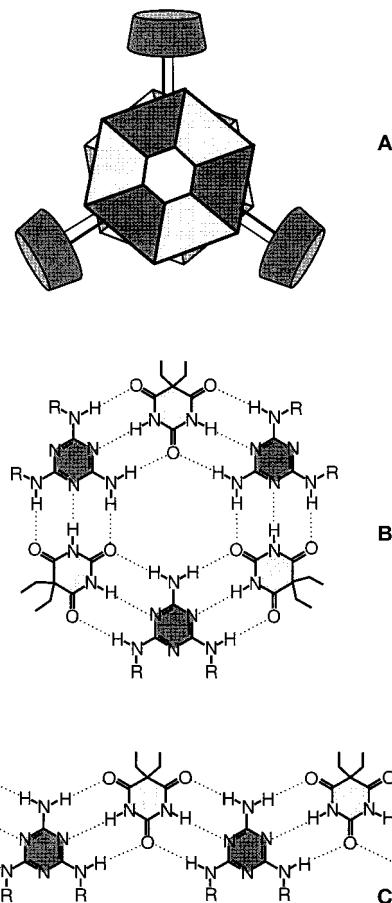


Abb. 1. H-Brücken-Aggregate unterschiedlicher thermodynamischer Stabilität: cyclische Neunkomponenten- (Typ A), cyclische Sechskomponenten- (Typ B) und lineare, nicht definierte Aggregate (Typ C).

[*] Dr. P. Timmerman, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. K. A. Jolliffe, Dr. M. Crego Calama
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology
University of Twente
PO Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Fax: (+31) 53-489-4645
E-mail: smct@ct.utwente.nl
R. Fokkens, Prof. Dr. N. M. M. Nibbering
Institute of Mass Spectrometry
University of Amsterdam.

[**] Wir danken der Europäischen Union für ein Marie-Curie-Forschungsstipendium für Dr. M. Crego Calama (Nr. ERBFMBICT 961445) im Rahmen des TMR-Programms.