

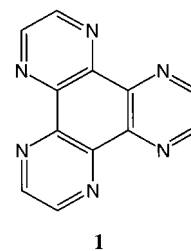
- 325–387; b) E. Negishi in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 5*, (Hrsg.: L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1163–1184; c) E. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124–130.
- [11] a) Es wurde vorgeschlagen, daß $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ mit zwei Äquivalenten $n\text{BuMgCl}$ zum Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Buten})]$ reagiert, der als Äquivalent für „ Cp_2Zr “ fungiert: E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829–2832; siehe auch Lit. [10b, c]. b) Neuere Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{buten})]$: V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, *16*, 1452–1464. c) F. Soleil, R. Choukroun, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2938–2939.
- [12] Der Gehalt und die Position von Deuterium in **9** wurden anhand des ^1H -NMR-Spektrums ermittelt. Der Deuteriumgehalt von **10** wurde durch Vergleich des Massenspektrums (EI, 70 eV) von **10** mit dem von Octan bestimmt. Die Deuterierung eines endständigen C-Atoms wurde durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen (100 MHz, CDCl_3) bestätigt: Bei $\delta = 13.9$ wurde ein Signal für ein terminales C-Atom erhalten, das aufgrund der Kopplung mit einem Deuteriumatom als Triplett erscheint ($J = 1.9$ Hz), während für das andere terminale C-Atom ein Singulett bei $\delta = 14.2$ erhalten wurde.
- [13] T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8564–8566; M. R. Kesti, M. Abdulrahman, R. M. Waymouth, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C12–15; J. Y. Corey, X.-H. Zhu, **1992**, *11*, 672–683; M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1992**, *11*, 1095–1103.
- [14] a) $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}]$ reagiert nicht mit Ethylen (6 atm, Et_2O , 2 d): T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4084–4085; b) über die Ethylen-Insertion in Zr-Si-Bindungen von $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ und $[\text{CpCp}^*\text{ZrClSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) wurde dagegen berichtet: J. Arnold, M. P. Engeler, F. H. Elsner, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1989**, *8*, 2284–2286.
- [15] Da ähnliche Wege zu **13** führen, wurde vorgeschlagen, daß die Zirconatkomplexe $[\text{Cp}_2\text{ZrEt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{MgBr}]$ und $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{MgBr}]$ durch die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ mit drei Äquivalenten EtMgBr bzw. von $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2]$ mit einem Äquivalent EtMgBr gebildet werden; T. Takahashi, N. Suzuki, M. Kageyama, Y. Nitto, M. Saburi, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1991**, 1579–1582.

Ein stabiles (10,3)-a-Netz mit chiralen Mikroporen im Ag^{I} -Koordinationspolymer eines verbrückenden Liganden mit drei zweizähligen Metallbindungsstellen**

Brendan F. Abrahams, Patricia A. Jackson und Richard Robson*

Eines der wichtigeren Ziele beim Kristall-Engineering von Koordinationspolymeren ist das Design und die Synthese mikroporöser Netze, deren Strukturen sich beim Austausch oder Verlust von in den Zwischenräumen (Kanälen) befindlichen Gastmolekülen nicht wesentlich ändern. Eine Strategie,

die wir entwickelt haben, um stabilere Gerüststrukturen zu erhalten, besteht darin, den wirkungsvollen Chelat-Effekt auszunutzen, indem wir verbrückende Liganden einsetzten, die Metallzentren über ihre chelatbildenden Stellen fest binden. Der planare Ligand 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (hat) **1** weist eine symmetrische Anordnung von drei zweizähligen Bindungsstellen auf. Man kann davon ausgehen, daß Metallzentren fest und in vorhersagbarer Weise gebunden werden, da alle zur Koordination befähigten Stellen denen in den klassischen chelatbildenden Verbindungen 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin sehr ähnlich sind. Zwar wurde hat schon eingesetzt, um Dreiergruppen von Metallionen zu diskreten Molekülen zu verbinden,^[1] aber unser Interesse liegt in der Herstellung unendlich ausgedehnter Netze.



Ein besonders reizvoller Aspekt beim Verbinden von Liganden, die über zwei oder mehr zweizählige Bindungsstellen verfügen, besteht darin, daß das Metallzentrum, wenn es durch drei solcher Liganden gebunden wird, selbst als dreifach verknüpfender Knotenpunkt fungiert. Daher eröffnen Liganden wie hat zusammen mit geeigneten Metallzentren im Prinzip einen Zugang zu faszinierenden und wenig bekannten, dreifach verknüpfte Knoten enthaltenden Netze, deren Topologien von Wells katalogisiert wurden.^[2]

Eine potentiell sehr interessante und nützliche Eigenschaft von hat ist sein delokalisiertes π -Elektronensystem, das möglicherweise für eine mühelose Übertragung von Elektronen zwischen den verbundenen Metallzentren sorgt; eine solche Übertragung über ein ausgedehntes dreidimensionales Netz könnte zu ungewöhnlichen Eigenschaften führen. Besonders interessant sind die photophysikalischen Eigenschaften der Metall-Ligand-Ladungsübertragungs-Chromophore, die in Komplexen mit 2,2'-Bipyridin und verwandten Liganden sowie in zwei- und mehrkernigen Komplexen aus Metallzentren unterschiedlicher Wertigkeit und verbrückenden Liganden mit Pyridin- und Pyrazinresten^[3] einschließlich dem Liganden hat vorliegen.^[4] Dreidimensionale Koordinationspolymere aus Metallzentren in unterschiedlichen Wertigkeiten und planaren verbrückenden Liganden mit delokalisierten π -Elektronensystemen (wie hat) sollten einzigartige physikalische Eigenschaften aufweisen; eines unserer langfristigen Ziele ist die Herstellung solcher Systeme. Die Ergebnisse, über die hier berichtet wird, sind Teil erster Untersuchungen zur Herstellung von Einkristallen aus wohldefinierten Koordinationspolymer-Netzen mit dem Liganden hat. Wir beginnen hier mit dem einfach positiven und relativ „unschuldigen“ Metallzentrum Ag^{I} und hoffen, durch Untersuchungen „einfacher“ Systeme dieser Art Erkenntnisse zu gewinnen, die bei der Herstellung von Strukturen mit Metallzentren in unterschiedlichen Wertigkeiten von Nutzen sein werden. Das im folgenden beschriebene System ist das erste strukturell charakterisierte Koordinationspolymer von hat^[5] und damit überhaupt das erste eines verbrückenden Liganden, der drei zweizählige Bindungsstellen mit starken Metallbindungseigenschaften enthält. Das System weist die (10,3)-a-

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Abrahams, Dr. P. A. Jackson
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australien)
Fax: (+61) 3-9347-5180
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und vom American Chemical Society Petroleum Research Fund gefördert. Die Autoren danken Dr. B. F. Hoskins, Universität Melbourne, für hilfreiche Diskussionen.

Topologie^[2] auf und verfügt über chirale Mikroporen. Wie im folgenden beschrieben wird, ist das Netz ermutigend flexibel, da es beim Austausch des in seinen chiralen Kanälen beherbergten Lösungsmittels unversehrt erhalten bleibt.

Durch langsames, diffusionskontrolliertes Mischen der Lösungen von hat in Nitromethan und AgClO_4 in Acetonitril wurden orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Einheitszelle ist tetragonal, aber mit fast gleichen Seitenlängen ($a = 12.652(1)$, $c = 12.362(1)$ Å). Die einzelnen Kristalle sind enantiomorph, wie die chirale Raumgruppe des einen für die Untersuchung ausgewählten Kristalls erkennen läßt, und es ist anzunehmen, daß sich enantiomorphe Kristalle beider Händigkeiten bilden. Alle Silberzentren sind äquivalent und werden jeweils von drei hat-Liganden chelatartig gebunden, was zu einer oktaedrisch/trigonal-prismatischen N_6 -Koordinationsumgebung führt. Alle Liganden sind ebenfalls äquivalent, jeder bindet chelatartig drei Metallzentren. Einige wesentliche Eigenschaften der Struktur sind in Abbildung 1 gezeigt: In der

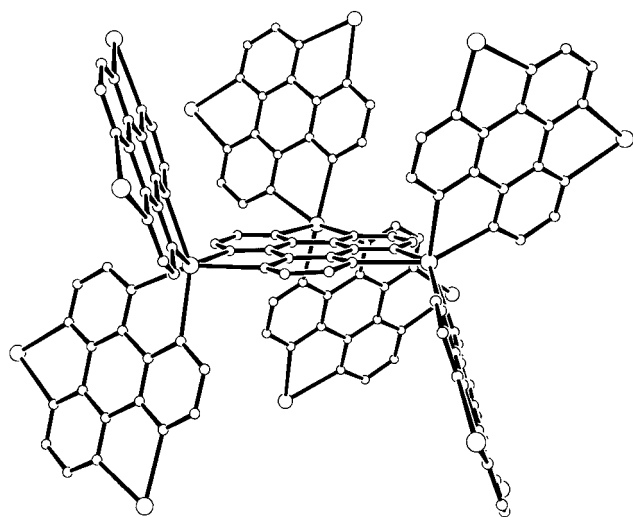


Abb. 1. Ein Segment des Ag/hat-Gerüsts in $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$. Die größeren Kreise entsprechen Ag-, die kleineren C- sowie N-Atomen.

Mitte befindet sich horizontal angeordnet ein hat-Ligand, der drei Silberatome bindet, welche ihrerseits von jeweils zwei weiteren hat-Molekülen koordiniert werden. Das ausgedehnte dreidimensionale Netz weist somit dreifach verknüpfte, im wesentlichen trigonale Knotenpunkte auf, von denen es zwei Arten gibt: Einer befindet sich am Metall, der andere im Mittelpunkt des Liganden. Die Topologie ist die des (10,3)-a-Netzes, des symmetrischsten aller dreifach verknüpfte Knoten aufweisenden Netze, das in seiner geometrisch regelmäßigen Form (streng trigonal-planare Knotenpunkte und Winkel von exakt 120°) kubisch ist.^[2] Abbildung 2 zeigt zwei Darstellungen der Struktur aus der gleichen Blickrichtung, die etwas gegenüber der tetragonalen Achse geneigt ist.

Die drei planaren Liganden um jedes Silberatom bilden drei „Buchten“. Die hinsichtlich ihrer Position geordneten, aber willkürlich ausgerichteten Perchlorat-Ionen sind in nur einer dieser drei Buchten zu finden. Infolgedessen verringert sich die Gesamtsymmetrie von kubisch auf tetragonal.

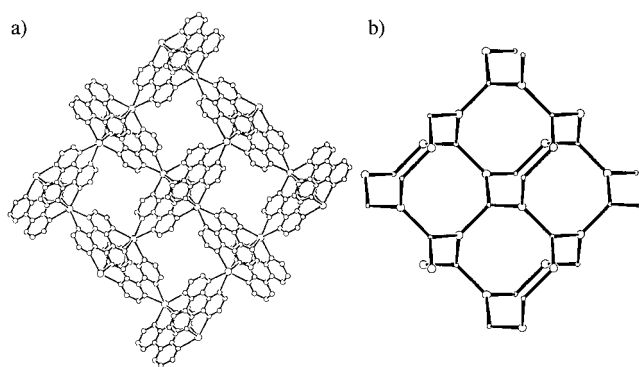


Abb. 2. Darstellung der Ag/hat-Gerüsttopologie, Ansicht aus einer gegenüber der tetragonalen Achse leicht geneigten Blickrichtung. In a) sind die Ag-Atome (große Kreise) und die C/N-Atome von hat (kleine Kreise) dargestellt, während in b) die (10,3)-a-Konnektivität deutlicher veranschaulicht ist, indem jeder Ligand durch einen einfachen dreifach verknüpften Knoten (kleine Kreise) dargestellt ist.

Trotzdem zeigt das Ag/hat-Gerüst nur sehr geringe Abweichungen von der regelmäßigen Form, die für das (10,3)-a-Netz möglich ist. Mit dem Programm PLATON^[6] wurde ermittelt, daß das Gerüst ca. 48 % des Kristallvolumens einnimmt.

Die Nitromethanmoleküle, die gegenüber den Lösungsmittelmolekülen in vielen anderen solvatisierten Koordinationspolymeren ungewöhnlich gut geordnet sind, befinden sich in den großen Mikroporen, die in Abbildung 2 deutlich sichtbar sind. Jedes Nitromethanmolekül wechselwirkt mit zwei weiteren, was zu sehr kleinen $\text{N}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}$ -Abständen (3.02 Å) führt, wobei vierzählige Helices (Abb. 3) gebildet

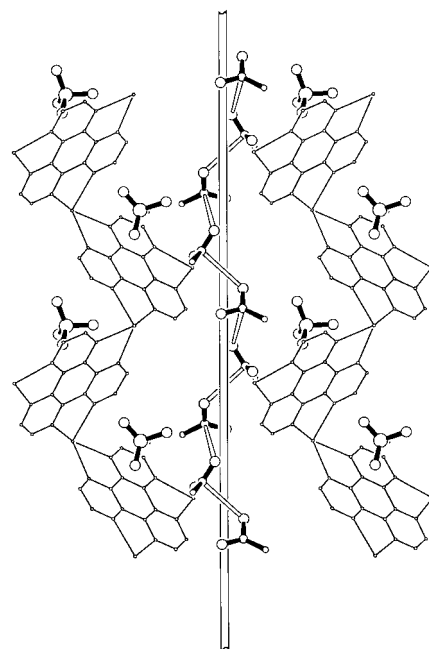


Abb. 3. Die Verteilung der Anionen und die helicale Anordnung der Nitromethanmoleküle in $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$. Die Kreise stellen in der Reihenfolge abnehmender Größe Cl, O, N bzw. C dar. Der Übersichtlichkeit halber ist die $(\text{CH}_3\text{NO}_2)_n$ -Helix als um eine imaginäre zentrale „Stange“ gewickelt dargestellt. Die „offenen“ Verbindungen stellen die kurzen intermolekularen $\text{N}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}$ -Abstände (3.02 Å) dar. Der Übersichtlichkeit halber wird nur ein Teil des helicalen Ag/hat-Kanals (sehr kleine Kreise) gezeigt, der die Nitromethan-Helix umgibt; die Teile im Hinter- und im Vordergrund wie auch die mit ihnen verbundenen Perchlorat-Ionen sind weggelassen.

werden. Die Nitromethan-Helices weisen ebenso linksgängigen Charakter wie die inneren Oberflächen der chiralen Mikroporen des Gerüsts auf, von denen sie umgeben sind und gehalten werden. In kristallinem Nitromethan sind die N...O-Abstände ähnlich kurz (3.00–3.07 Å).^[7]

Nach Abschluß der Datensammlung wurde der Kristall aus der Lindemann-Kapillare entfernt und bis zur Gleichgewichtseinstellung an der Luft stehen gelassen. Bemerkenswerterweise war der Kristall danach immer noch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Man erhielt nun eine kubische Struktur mit einem Volumen der Einheitszelle von 1935.6(2) Å³, die damit deutlich kleiner war als die ursprüngliche tetragonale Zelle (1978.9(3) Å³). Eine Strukturlösung des kubischen Tochterkristalls ließ ein fast unverändertes Ag/hat-Gerüst erkennen. Die Lösungsmittelmoleküle jedoch waren jetzt nicht aufgelöst, und die klar erkennbaren Perchlorat-Ionen waren ungeordnet über drei kristallographisch äquivalente Positionen verteilt. Diese liegen in den oben erwähnten Buchten zwischen den Liganden auf Positionen ähnlich denen des geordneten Perchlorats im tetragonalen, Nitromethan enthaltenden ursprünglichen Kristall. Eine IR-Untersuchung anderer Kristalle aus derselben Reaktionsmischung ergab, daß Nitromethan durch H₂O ersetzt worden war, als die Kristalle der Luft ausgesetzt worden waren. Das mit PLATON berechnete Nicht-Gerüstvolumen und die Elektronendichten in den Bereichen innerhalb des Gerüsts ließen den Schluß zu, daß sich die Zusammensetzung zu [Ag(hat)ClO₄]·4H₂O^[8] verändert hatte. Dies stimmt gut mit der Zusammensetzung überein, die bei der Elementaranalyse einer der Luft ausgesetzten Probe erhalten wurde ([Ag(hat)ClO₄]·3.5H₂O). Im Anschluß an diese zweite Messung wurde *derselbe* Kristall in Nitromethan getaucht und aufs neue in eine Lindemann-Kapillare eingeschlossen. Dieser Kristall der dritten Generation war immer noch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Jetzt erhielten wir eine kubische Einheitszelle mit einem Volumen von 1987(2) Å³, die damit im wesentlichen genauso groß ist wie die tetragonale Zelle des Ursprungskristalls. Offenbar kann die reguläre Anordnung der Anionen wie im Ursprungskristall nach dem zweiten Austausch des Lösungsmittels wiederhergestellt werden. Setzt man *denselben* Kristall wiederum der Luft aus, wandelt er sich ein weiteres Mal in die Form mit der kleineren kubischen Zelle (1929.1(8) Å³) um. Trotz der Änderungen in der Kristallsymmetrie und im Volumen der Einheitszelle bleibt das Ag/hat-Gerüst bei diesen aufeinander folgenden Lösungsmittelaustauschvorgängen offensichtlich von Generation zu Generation erhalten.

AgBF₄ gab mit hat unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung mit dem Perchlorat tetragonale Kristalle mit im wesentlichen gleichen Dimensionen ($a = 12.647(2)$, $c = 12.347(3)$ Å).

In neuerer Zeit wurden mehrere Koordinationspolymere mit der (10,3)-a-Topologie entdeckt.^[9] Wenn sich das schnell wachsende Gebiet der Koordinationspolymere weiter so entwickelt, wird es immer mehr Beispiele für diesen Netztyp geben, den Wells als das dreifach verknüpfte Knoten aufweisende Analogon der Diamantstruktur bezeichnet. Möglicherweise werden die dreidimensionalen Strukturen mit dreifach verknüpfte Knoten so wichtig werden wie die

Diamantstruktur, die zur Zeit bei solchen mit vierfach verknüpften Knoten vorherrscht.

Die hier vorgestellten ersten Ergebnisse lassen für die künftige Herstellung einer Reihe kristalliner Koordinationspolymere von hat (und verwandten Liganden) einiges erhoffen: Es sollten so Verbindungen mit mehreren verschiedenen Metallzentren, darunter auch Verbindungen mit chiralen Kanälen, zugänglich werden, die ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen und für praktische Anwendungen stabil genug sind.

Experimentelles

Eine Lösung von AgClO₄ (23 mg) in CH₃NO₂ (3 mL) wurde zu einer Suspension von hat (15 mg) in CH₃NO₂ gegeben. Die Mischung wurde 3 d in einem geschlossenen Gefäß auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Der suspendierte, leuchtend gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit CH₃NO₂ gewaschen, dann zur Einstellung eines Gleichgewichts mehrere Tage an der Luft stehengelassen. Ausbeute 18 mg. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 437\text{m}, 629\text{s}, 637\text{s}, 1087\text{vs}, 1100\text{vs}, 1114\text{vs}, 1233\text{s}, 1343\text{w}, 1385\text{vs}, 1473\text{s}, 1543\text{w cm}^{-1}$. Elementaranalyse: ber. für C₁₂H₁₃AgClN₂O_{7.5} ([Ag(hat)ClO₄]·3.5H₂O): C 28.6, H 2.6, N 16.6; gef.: C 28.9, H 1.3, N 16.5. Die Röntgenstrukturanalyse des Pulvers ließ erkennen, daß diese Substanz die gleiche kubische Einheitszelle wie der Tochterkristall hat. Die besten Einkristalle für die kristallographische Untersuchung wurden wie folgt erhalten: CH₃NO₂ (8 mL) wurde in einem langen Röhrchen (8 mm Durchmesser) mit hat (5 mg) vermischt, das sich dabei nicht vollständig löste. Die hat/CH₃NO₂-Mischung wurde vorsichtig zuerst mit AgClO₄ (7 mg) in CH₃CN (4 mL), dann mit Benzol (6 mL) überschichtet. Das Röhrchen wurde verschlossen und vor Licht geschützt. Nach drei Wochen wurden große, leuchtend orangefarbene, viele Flächen aufweisende Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Für die Röntgenstrukturmessungen wurde ein Kristall zusammen mit Mutterlauge in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen. Später wurde er der Luft ausgesetzt, danach wurden die Röntgenstrukturuntersuchungen an der kubischen, hydratisierten Form durchgeführt. Kristallstrukturdaten von [Ag(hat)ClO₄]·2CH₃NO₂ ([Ag(hat)ClO₄]·4H₂O): $M_r = 563.64$ (513.61), tetragonal (kubisch), Raumgruppe $P4_32_12$ ($P2_13$), $a = 12.652(1)$ (12.463(1)), $c = 12.362(1)$ Å, $V = 1978.9(3)$ (1935.6(3)) Å³, $Z = 4$ (4), $\rho_{\text{ber.}} = 1.872$ (1.762) g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.218$ (1.232) mm⁻¹, $F(000) = 1096$ (1024). Die Messung der Intensitätsdaten für 4570 (4490) Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50$ (50)°), die zu 1739 (1145) unabhängigen Reflexen führten, erfolgte bei 295(2) K mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-MachS-Diffraktometer mit $\omega(\omega/2\theta)$ -Scans. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten^[10] korrigiert, min./max. Transmission 0.7868/0.8502 (0.7835/0.8721). Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode^[11] (Direkten Methoden^[12]) gelöst. Die auf F^2 basierende Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung^[13] konvergierte mit $R1 = 0.0554$ (0.1576), $wR2 = 0.1523$ (0.4499); 125 (22) Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.52 (0.87) e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101558 (CCDC-101559)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Mai 1998 [Z11847]

Stichwörter: Chiralität • Kanalstrukturen • Koordinationspolymere • Mikroporosität • Netzstrukturen • Silber

- [1] a) R. Nasielski-Hinkens, M. Benedek-Vamos, D. Maetens, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, 178; b) A. Masschelein, A. Kirsch-De Mesmaeker, C. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 129, L13; c) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69.
[2] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**, Kap. 5.

- [3] P. Bonhôte, A. Lécas, E. Amouyal, *Chem. Commun.* **1998**, 885, zit. Lit.; V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- [4] K. Warnmark, O. Heyke, J. A. Thomas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2603; T. J. Rutherford, O. Van Gijte, Kirsch-De Mesmaeker, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4465; T. J. Rutherford, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3580.
- [5] Lehn und Mitarbeiter^[1] spekulierten über die mögliche Herstellung von Oligomeren und Polymeren mit dem Hexaphenylderivat von hat.
- [6] PLATON-Programm: A. L. Spek, *Acta Kristallogr. Sect. A* **1990**, 46, C34.
- [7] I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, *Zh. Strukt. Khim.* **1983**, 24, 158.
- [8] Die kristallographisch ermittelte Zahl der Nitromethanmoleküle und Perchlorat-Ionen pro Einheitszelle im tetragonalen $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Kristall stimmte ausgezeichnet mit der Zahl überein, die mit dem PLATON-Programm^[6] auf Basis der Elektronendichte in den Gerüst-Leerstellen berechnet wurde. Diese Übereinstimmung deutet darauf hin, daß die Zahl der im kubischen, hydratisierten Kristall vorhandenen Wassermoleküle ($4\text{H}_2\text{O}$ pro $[\text{Ag}(\text{hat})\text{ClO}_4]$), die in der gleichen Weise mit dem PLATON-Programm berechnet wurde, richtig ist. Darüber hinaus paßt es gut zum Ergebnis der Elementaranalyse ($3.5\text{H}_2\text{O}$).
- [9] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1888; S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gutlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9521; S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1451; Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1313; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1996**, 1393; C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31. Siehe auch S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturermittlung, Universität Cambridge, GB, **1976**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, **1986**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, **1997**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.

Die erste effiziente Palladium-katalysierte Cyclotrimerisierung von Arinen: Synthese von Triphenylenen**

Diego Peña, Sonia Escudero, Dolores Pérez,*
Enrique Guitián* und Luis Castedo

In den letzten 15 Jahren wurden große Anstrengungen auf dem Gebiet der Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen von Arinen unternommen.^[1] Parallel durchgeführte Untersuchungen zur Reaktivität dieser Kom-

plexe, insbesondere derjenigen mit Ti, Zr^[2] und Ni,^[3] ergaben, daß zu den charakteristischen Reaktionen die Insertion von Molekülen mit Mehrfachbindungen (z. B. Alkene, Alkine, CO) in die Metall-Arin-Bindung zählt, was an die Chemie der Alkin Komplexe erinnert. Während Alkine jedoch an einer Vielzahl synthetisch wertvoller metallkatalysierter Reaktionen beteiligt sind,^[4] sind die Anwendungen von Metall-Arin-Komplexen in der Synthese wegen des Mangels an allgemein anwendbaren und milden Methoden für deren Herstellung und wegen der dafür erforderlichen stöchiometrischen Mengen des Metalls beschränkt.

Als Teil unserer Bemühungen, neue Metallkomplex-vermittelte Reaktionen von Arinen zu entwickeln, berichten wir hier über die Metall-vermittelte Cyclotrimerisierung von Arinen. Unsere ersten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion in Gegenwart katalytischer Mengen des Metalls abläuft und daß sie ein großes Potential für die Synthese von Triphenylenen birgt, die das Grundgerüst vieler discotischer Flüssigkristalle^[5] bilden und deshalb das Ziel zahlreicher Synthesebemühungen sind.^[6]

Es gibt mehrere Beispiele für die Triphenylenbildung unter Bedingungen, die zur Bildung von Arinen führen, insbesondere bei der Herstellung von Arinen über metallorganische Verbindungen.^[7] So wurde Triphenylen in 85 % Ausbeute durch die Zersetzung von 2-Fluorphenylmagnesiumbromid in THF erhalten.^[8] Unseren Untersuchungen ähnlicher war der Versuch, einen 1,2-Didehydrobenzol-Platin-Komplex herzustellen, wobei Triphenylen in 30 % Ausbeute isoliert wurde.^[9] Weiterhin wurde über die Bildung von Triphenylen als Nebenprodukt einer Palladium-katalysierten Dominoreaktion berichtet.^[10] Unseres Wissens war jedoch bisher keine effiziente Synthese für Triphenylen über eine Metall-katalysierte Reaktion von Arinen bekannt.

Die Entwicklung einer katalysierten Reaktion zur Trimerisierung von Arinen erfordert eine sorgfältige Auswahl des Katalysators und der Herstellungsmethode für das Arin. Der Katalysator wurde aus der Vielzahl der für die Alkintrimerisierung verwendeten Übergangsmetallkomplexe ausgewählt, worunter sich geeignete Verbindungen mit Metallen wie Ni, Co, Pd und Pt befanden. Wir entschieden uns, die ersten Versuche mit Palladiumkomplexen durchzuführen, weil diese leicht zu handhaben und normalerweise stabil sind. Aus den vielen verfügbaren Methoden zur Herstellung von Arinen^[11] suchten wir ein Verfahren aus, das unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden konnte und ohne starke Basen oder Oxidationsmittel auskam. Die Methode der Wahl war die Fluorid-induzierte Eliminierung der Me₃Si- und der TfO-Gruppe (Tf = Trifluormethansulfonyl), die bei Raumtemperatur abläuft.^[12]

Erste Versuche ergaben, daß bei der Umsetzung von 2-Trimethylsilylphenyltrifluormethansulfonat **1a** mit CsF und einer katalytischen Menge an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (3 Mol-%) in Acetonitril als einziges Produkt mit einer niedrigen Polarität Triphenylen **3** in 52 % Ausbeute erhalten wurde [Gl. (1)]. Um die Reaktionsbedingungen zu optimieren, führten wir zahlreiche Experimente durch, deren wichtigste Ergebnisse in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die besten Resultate erhielten wir bei Verwendung von 10 Mol-% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ^[13] und 2 Äquivalenten wasserfreiem CsF in Acetonitril bei Raumtemperatur

[*] Dr. D. Pérez, Prof. E. Guitián, D. Peña, S. Escudero, Prof. L. Castedo
Departamento de Química Orgánica
Universidad de Santiago de Compostela und
Unidad Asociada al CSIC
E-15706 Santiago (Spanien)
Fax: (+34) 9-81-595012
E-mail: qoenrgui@usc.es

[**] Diese Arbeit wurde für D.P. und S.E. von der DGES (PB96-0967) sowie durch Forschungstipendien vom spanischen Erziehungsministerium (MEC) gefördert.