

- 224, 213; c) G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, D. DeWolf, H. Möhwald, *Langmuir* **1999**, *15*, 2901; d) C. M. Knobler, D. K. Schwartz, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1999**, *4*, 46.
- [5] U. Dahmen-Levison, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Thin Solid Films* **1998**, 327–329, 616.
- [6] U. Dahmen-Levison, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1998**, *10*, 269.
- [7] D. Blaudez, T. Buffeteau, J. C. Cornut, B. Desbat, N. Escafre, M. Pezolet, J. M. Turel, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 869.
- [8] a) D. W. Grainger, A. Reichert, H. Ringsdorf, C. Salesse, *FEBS Lett.* **1989**, 73; b) D. W. Grainger, A. Reichert, H. Ringsdorf, C. Salesse, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, 365.
- [9] Die Probenvorgeschichte bezieht sich auf die Monoschichtpräparation. Die Konzentration der Spreitlösung oder die Kompressionsgeschwindigkeit beeinflussen die Defektverteilung in den kondensierten Domänen.
- [10] a) R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, *310*, 47; b) G. Weidemann, D. Vollhardt, *Colloids Surf. A* **1995**, *100*, 187.
- [11] H. Haas, H. Möhwald, *Thin Solid Films* **1989**, *180*, 101.
- [12] a) M. Seul, D. Andelmann, *Science* **1995**, *267*, 467; b) H. M. McConnell, V. T. Moy, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4520.

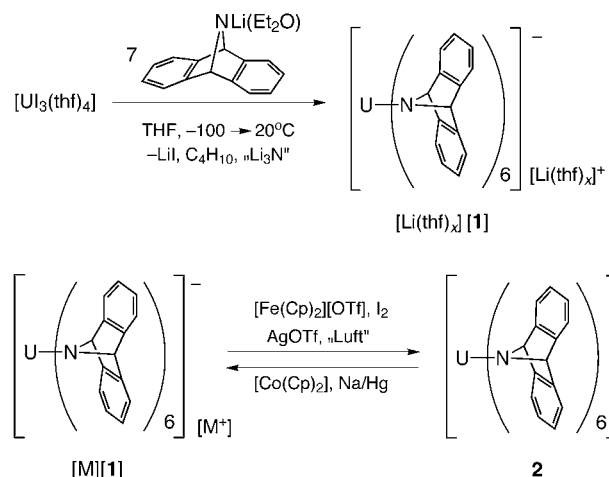
## Hexakisamidokomplexe des Urans\*\*

Karsten Meyer, Daniel J. Mindiola, Thomas A. Baker, William M. Davis und Christopher C. Cummins\*

Wir berichten im Folgenden über die Synthese und die Charakterisierung des bislang unbekannten Hexakisamido-uran(v)-Anions  $[U(dbabh)_6]^-$  **1** (Hdbabh = 2,3:5,6-Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien<sup>[1]</sup>) sowie seines Einelektronenoxidationsproduktes, des neutralen, homoleptischen Uran(vi)-Komplexes  $[U(dbabh)_6]$  **2**. Wir konnten zeigen, dass Chrom(vi)-Derivate mit einem terminalen Nitridoliganden ausgehend von dem redoxaktiven Azanorbornadienliganden dbabh synthetisiert werden können. Bei dieser Reaktion wird Anthracen eliminiert und das Metallzentrum gleichzeitig um zwei Einheiten oxidiert.<sup>[2]</sup> Letzteres ist bei der hier vorgestellten Synthese von **1** von entscheidender Bedeutung, da hierbei die Anthraceneliminierung zur Oxidation des eingesetzten formal dreiwertigen Urans zu Uran(v) dient.

Setzt man eine tauende Lösung von  $[UI_3(thf)_4]^{[3]}$  in THF mit einer kalten Suspension von  $[Li(dbabh)(OEt_2)]$  (7 Äquiv.) in Diethylether um, so erhält man einen orange-farbenen kristallinen Niederschlag des Lithiumsalzes

$[Li(thf)_x][1]$  in 85 % Ausbeute.  $^1H$ -NMR-Spektroskopisch konnte Anthracen (ca. 1 Äquivalent pro Mol Uran) als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Die Ausbeute an **1** kann optimiert werden, wenn sieben Äquivalente  $[Li(dbabh)(OEt_2)]$  eingesetzt werden. Dieser Befund stützt die in Schema 1 vorgeschlagene Stöchiometrie. Umkristallisation von  $[Li(thf)_x][1]$  aus einer mit  $[PPh_4][Br]$  gesättigten Lösung in Dichlormethan/Hexan bei  $-40^\circ C$  liefert extrem luftempfindliche, aber thermisch stabile, würfelförmige Kristalle des Salzes  $[PPh_4][1]$ .



Schema 1. Synthese der homoleptischen Hexakisamido-uran(v)- und -(vi)-Komplexe. Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Tf = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

Der Hexakisamido-uran(v)-Komplex  $[Li(thf)_x][1]$  ist in Lösung bei Raumtemperatur nicht EPR-aktiv. Das X-Band-EPR-Spektrum einer verdünnten, gefrorenen Lösung bei 100 oder 20 K in Acetonitril/Toluol zeigt jedoch ein breites, isotropes Signal bei  $|g| = 1.12$  (Abbildung 1).<sup>[4]</sup> Der für **1** beobachtete isotrope  $g$ -Wert ist nicht ungewöhnlich: Andere

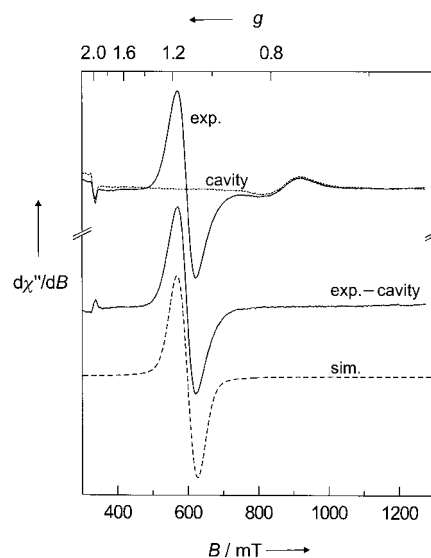


Abbildung 1. X-Band-EPR-Spektrum von  $[Li(thf)_x][1]$  in CH<sub>3</sub>CN/Toluol bei 20 K. Gezeigt sind das gemessene Spektrum (exp.), das der Probenkammer (cavity), die Differenz beider Spektren (exp. – cavity) und das simulierte Spektrum (sim.).

[\*] Prof. Dr. C. C. Cummins, Dr. K. Meyer, D. J. Mindiola, T. A. Baker, Dr. W. M. Davis  
Department of Chemistry, Room 2-227  
Massachusetts Institute of Technology  
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139-4307 (USA)  
Fax: (+1) 617-258-6989  
E-mail: ccummins@mit.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CAREER Award CHE-9501992), der Alfred P. Sloan Foundation, dem National Science Board (Alan T. Waterman Award (1998) an C.C.C.) und der Packard Foundation unterstützt. K.M. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

pseudo-oktaedrische Uran(v)-Komplexe, wie  $[\text{UCl}_5(\text{SOCl}_2)]$  und  $[\text{U}(\text{OEt})_5]_2$  weisen ähnliche EPR-Parameter auf ( $g_{\text{ber.}} = -1.18$  und  $|g_{\text{exp.}}| = 1.1(15)$  bzw.  $g_{\text{ber.}} = -1.16$ ).<sup>[5]</sup> SQUID-Magnetisierungsmessungen (SQUID = superconducting quantum interference device) an mikrokristallinen Proben von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\mathbf{1}]$  liefern in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 35 K ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.16 \mu_{\text{B}}$ .<sup>[6]</sup> Das temperaturabhängige Verhalten der magnetischen Suszeptibilität sowie der ungewöhnlich niedrige  $g$ -Wert in Salzen des  $[\text{U}(\text{dbabh})_6]^-$ -Anions sind charakteristisch für ein Ion mit einer  $5f^1$ -Elektronenkonfiguration in einem durch Spin-Bahn-Kopplung gestörten, kubischen Kristallfeld.<sup>[7]</sup> Dagegen weisen niedersymmetrische Organouran(v)-Derivate mit  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}$  oder  $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8\text{-}$ Liganden stark anisotrope  $g$ -Werte zwischen 3.3 und 0.7 auf.<sup>[8]</sup>

Während Salze des paramagnetischen Anions **1** extrem luftempfindlich sind, ist der entsprechende neutrale Uran(vi)-Komplex  $[\text{U}(\text{dbabh})_6] \mathbf{2}$  bemerkenswert stabil und das einzige nachweisbare Produkt der Lufoxidation von **1**. Salze des Anions **1** weisen eine reversible Einelektronenoxidation bei einem Potential von  $-1.01$  V gegen Ferrocenium/Ferrocen auf (siehe Hintergrundinformationen). Die Oxidation von **1** konnte auch chemisch, und zwar mit Silbertrifluormethansulfonat (Silbertriflat), durchgeführt werden, wobei ausgehend von  $[\text{Li}(\text{thf})_x][\mathbf{1}]$  das Oxidationsprodukt **2** in 95 % Ausbeute erhalten wurde. Umkristallisation aus Toluol bei  $-40^\circ\text{C}$  liefert innerhalb weniger Tage tiefviolette, prismenförmige Kristalle von **2**.

Mit dem Salz  $[\text{PPh}_4][\mathbf{1}]$ <sup>[9]</sup> sowie dem neutralen Komplex **2**<sup>[10]</sup> (Abbildung 2) wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. In beiden Fällen weist die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige, jedoch chemisch äquivalente Moleküle auf. Da sich die Urantzen in **1** und **2** auf einem kristallographischen Inversionszentrum befinden, lässt sich jeder Urankomplex mit nur je drei kristallographisch unabhängigen U-N-Abständen und N-U-N-Bindungs-

parametern beschreiben. Die sechs Amidostickstoffatome bilden jeweils ein nahezu perfektes Oktaeder. Die U-N-Abstände liegen zwischen 2.230(11) und 2.267(13) Å in **1** und zwischen 2.178(6) und 2.208(5) Å in **2**. Die etwas kürzeren Bindungslängen in **2** gegenüber denen in **1** stehen mit der höheren Oxidationsstufe im Komplex mit formal sechswertigem Uranzentrum in Einklang. In Übereinstimmung mit der Punktgruppensymmetrie  $T_h$  für die negativ geladenen sowie die neutralen  $[\text{U}(\text{dbabh})_6]^-$ -Moleküle betragen die N-U-N-Bindungswinkel in **1** und **2** innerhalb der Fehlergrenzen  $90^\circ$ . Von besonderem Interesse in den hier vorgestellten Hexakisamidouranspezies ist die Konformation der Amidoliganden. Die Winkelsumme an jedem Stickstoffatom beträgt  $360(11)^\circ$  in **1** und  $360(5)^\circ$  in **2**, sodass die Liganden optimal für  $\pi$ -Donorbindungen zum jeweiligen Urantzen angeordnet sind.

Die NMR-Spektren von **2** in Lösung deuten auf eine einzige Ligandenumgebung im Komplex hin.<sup>[11]</sup> Dieser Befund ist in Einklang mit der  $T_h$ -Symmetrie des Moleküls. Die Linienbreiten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2** betragen weniger als 1.5 Hz und die chemischen Verschiebungen ähneln denen von organischen Derivaten des Liganden, wie  $\text{H}(\text{dbabh})$  oder  $\text{Br}(\text{dbabh})$ .<sup>[1]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Mischungen aus diamagnetischem **2** und Salzen des paramagnetischen Anions **1** zeigen Signale, deren chemische Verschiebungen Mittelwerte derer aus den beiden Spektren der Einzelsubstanzen sind. Dieses Phänomen des Self-exchange-Elektronentransfers in dem Komplexpaar **1/2** ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **2** zeigt im Bereich zwischen 200 und 1100 nm zwei Absorptionsbanden bei 353 bzw. 501 nm ( $\epsilon = 2200$  bzw.  $1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; siehe Hintergrundinformationen).<sup>[12]</sup>

Gruppentheoretische Überlegungen und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen<sup>[13]</sup> deuten darauf hin, dass im elektronischen Grundzustand des Anions **1** das ungepaarte Elektron ein nichtbindendes  $5f_{xyz}$ -Orbital besetzt. Im neutralen Komplex **2** ist das HOMO dreifach entartet und besteht aus Ligand  $\rightarrow$  Metall- $\pi$ -bindenden Molekülorbitalen, die im Wesentlichen Stickstoff-2p-Charakter aufweisen, aber auch Beiträge von 5f- und 6d-Funktionen (Abbildung 3).

Das Anion **1** und sein Redoxpartner, der Neutralkomplex **2**, sind einzigartig in der Uranchemie, da es sich hierbei um die ersten isolierbaren Hexakisamidourankomplexe handelt. Ebenfalls bemerkenswert ist die Tatsache, dass diese Komplexe ein robustes Redoxpaar bilden, bei dem das Entfernen bzw. die Addition eines Elektrons nur minimale strukturelle Veränderungen nach sich zieht. Ein anderes Beispiel für einen Hexakisamidokomplex des Urans ist  $[\text{U}(\text{NMe}_2)_6]$ , der jedoch nicht isoliert und nur  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.<sup>[14]</sup> In der Übergangsmetallchemie sind dagegen Hexakisamidokomplexe weitaus üblicher, wie z. B. die Komplexe  $[\text{M}(\text{NMe}_2)_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ).<sup>[15, 16]</sup> Allerdings haben diese neutralen Komplexe keine definierten anionischen Redoxpartner. Die Stabilität der  $[\text{U}(\text{dbabh})_6]^-$ -Spezies in zwei Ladungszuständen erinnert an das Verhalten anderer robuster Redoxpaare, die ebenfalls ihre strukturelle Integrität bewahren, wie das klassische Ferrocenium/Ferrocen-Paar.

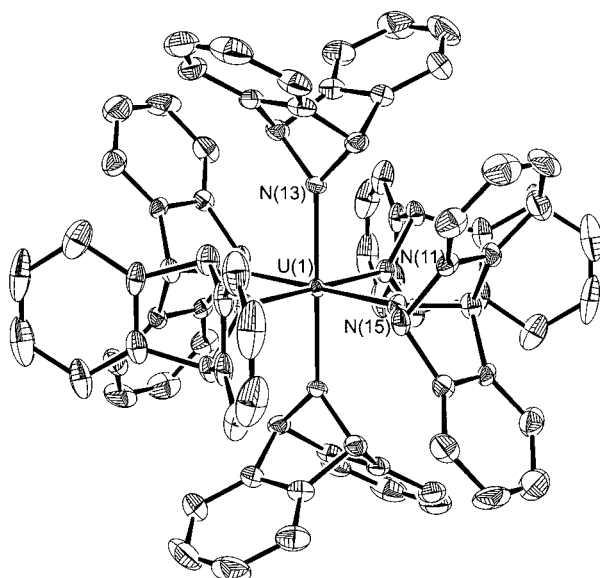


Abbildung 2. Die Molekülstruktur von  $[\text{U}(\text{dbabh})_6] \mathbf{2}$  im Kristall (Einzelheiten siehe Text).

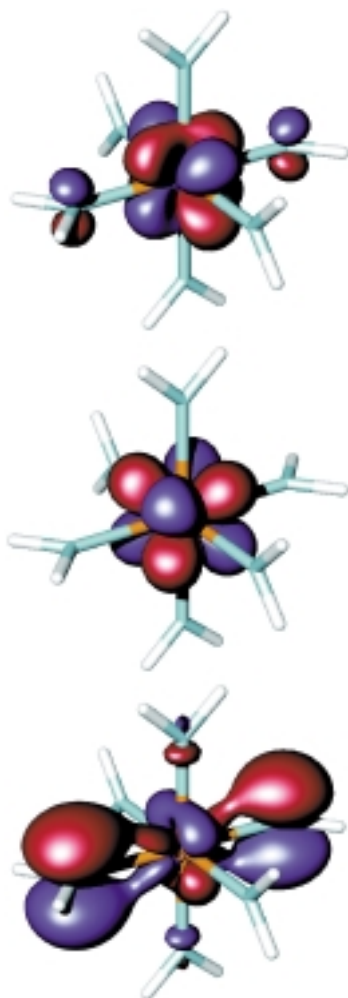


Abbildung 3. Das antibindende LUMO (oben), das SOMO (Mitte) und das HOMO (unten) des Modell-anions  $[U(NH_2)_6]^+$  (das LUMO und das HOMO sind dreifach entartet).

### Experimentelles

$[Li(thf)_4][1]$ ,  $[nBu_4N][1]$ ,  $[Ph_4P][1]$ : Eine kalte ( $-90^\circ C$ ) Suspension von 350 mg  $[Li(dbabh)] \cdot Et_2O$  (1.28 mmol) in 7 mL Diethylether wird unter Rühren zu einer tauenden Lösung von 172 mg  $[UI_3(thf)_4]$  (0.18 mmol) in 7 mL THF gegeben und anschließend auf  $-50^\circ C$  erwärmt. Dabei entsteht innerhalb von 2 h eine grünlich braune Lösung, die auf Raumtemperatur erwärmt und dann filtriert wird. Innerhalb von 36 h bilden sich orangefarbene Kristalle von  $[Li(thf)_4][U(dbabh)_6]$ . Diese werden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (225 mg,  $x=0$ , 0.16 mmol, 89%). Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung von  $[nBu_4N][ClO_4]$  in THF bei  $-40^\circ C$  liefert orangefarbene, nadelförmige Kristalle von  $[nBu_4N][U(dbabh)_6]$ . Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, blockförmige Kristalle von  $[Ph_4P][U(dbabh)_6]$  werden durch Umkristallisation aus einer mit  $[Ph_4P][Br]$  gesättigten Lösung in Dichlormethan/Hexan erhalten.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ ,  $23^\circ C$ ):  $\delta = 4.42$  (s, 2H,  $\Delta\nu_{1/2} = 110$  Hz), 6.73 (s, 4H,  $\Delta\nu_{1/2} = 13$  Hz), 6.86 (s, 4H,  $\Delta\nu_{1/2} = 10$  Hz); Elementaranalyse (%) von  $[nBu_4N][1]$ : ber.: C 73.47, H 5.92, N 6.03; gef.: C 73.28, H 6.08, N 6.03.

**2:** Wird eine Lösung von  $[Li(thf)_4][1]$  (0.25 mmol) in 20 mL Acetonitril mit einer Lösung von 72 mg Silbertrifluormethansulfonat ( $AgOSO_2CF_3$  ( $AgOTf$ ); 0.28 mmol) in Acetonitril (oder stöchiometrischen Mengen an  $[(C_6H_5)_2Fe][X]$  ( $X = OSO_2CF_3$  ( $OTf$ ),  $B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4$ ) versetzt, bildet sich spontan kolloidales Silber und ein Niederschlag von **2**. Die Niederschläge werden abfiltriert und mehrmals mit THF gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen werden vereinigt und zur Trockene eingengt. Man

erhält 330 mg **2** (0.24 mmol, 95%). Umkristallisieren aus Toluol bei  $-40^\circ C$  liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, tiefviolette, prismenförmige Kristalle von **2**.  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 5.72$  (s, 2H,  $\Delta\nu_{1/2} = 1.3$  Hz), 6.99 (q, 4H,  $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz), 7.14 (q, 4H,  $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz);  $^{13}C$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 71.5$  (s), 122.3 (s), 126.6 (s), 159.9 (s); Elementaranalyse von **2**: ber.: C 72.51, H 4.35, N 6.04; gef.: C 73.11, H 4.49, N 5.85.

Die X-Band-EPR-Spektren von  $[Li(thf)_4][1]$  wurden zwischen 20 und 300 K mit einem Bruker-EMX-Spektrometer aufgenommen, das mit einem Helium-Durchfluss-Kryostaten der Firma Oxford Instruments (ESP910) ausgestattet war.

Die Magnetisierungsmessungen an mikrokristallinen Proben von  $[nBu_4N][1]$  wurden zwischen 5 und 300 K mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design) bei 0.1, 0.3, 0.5 und 0.7 T durchgeführt. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag mit Hilfe tabellierter Pascal-Konstanten ( $\chi_{dia} = -922.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) sowie um den Effekt des Probenhalters und der Gelatinekapsel korrigiert.

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostaten pgstat20 der Firma Eco-Chemie Autolab unter Verwendung des Softwarepakets GPES 4.3 aufgenommen. Die ungeteilte Drei-Elektroden-Messzelle bestand aus einer Platin-Scheibenelektrode (1.6 mm Durchmesser, Bioanalytical Systems) als Arbeitselektrode, einem Silber- oder Platindraht als Gegenelektrode und einer Silberdraht-Referenzelektrode. Als Leitsalzlösung wurde eine 0.9 M Lösung von umkristallisiertem und getrocknetem Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat ( $TBAClO_4$ , Aldrich) in wasserfreiem THF verwendet. Die Messungen wurden in einer Inertgas-Handschuhbox durchgeführt. Die Potentiale wurden gegen Ferrocenium/Ferrocen ( $Fc^+/Fc$ ) als internen Standard gemessen. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde zwischen 25 und 1600  $\text{mV s}^{-1}$  variiert.

Eingegangen am 24. März 2000 [Z14892]

- [1] L. A. Carpino, R. E. Paykula, D. E. Barr, F. H. Hall, J. G. Krause, R. F. Dufresne, C. J. Thomas, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2565.
- [2] D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 945.
- [3] D. L. Clark, A. P. Sattelberger, R. A. Andersen, *Inorg. Synth.* **1997**, 31, 307.
- [4] Experimentelle Bedingungen: Mikrowellenfrequenz  $\nu = 9.341$  GHz, Mikrowellenleistung  $P = 5.00$  mW, Modulationsamplitude 25 G, Modulationsfrequenz 100 kHz. Ergebnisse der Simulation:  $g = 1.12$ , Halbwertsbreite  $W_{HWHM} = 590$  (20 K), 650 G (100 K).
- [5] D. G. Karraker, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1618.
- [6] Die Auftragung der durch die Magnetisierungsmessung mit  $[nBu_4N][1]$  erhaltenen Werte für  $(1/\chi_M)$  gegen  $T$  zeigt drei deutlich unterschiedliche Abschnitte mit verschiedenen Steigungen: Für die Bereiche zwischen 5 und 35 K, 50 und 110 K sowie 150 und 300 K wurden magnetische Momente  $\mu_{eff}$  von 1.16, 2.2 bzw. 3.7  $\mu_B$  ermittelt.
- [7] K. Eichberger, F. Lux, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 800.
- [8] D. Gourier, D. Caurant, J. C. Berthet, C. Boisson, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5931.
- [9] Kristallographische Daten für  $[Ph_4P][1]$ : Orangefarbene, blockförmige Kristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung von  $[Li(thf)_4][U(dbabh)_6]$  mit  $[PPh_4][Br]$  im Überschuss in  $CH_2Cl_2$ /Hexan bei  $-40^\circ C$  erhalten und mit Paratone-N-Öl (Exxon) auf einem Objektträger überschichtet. Ein geeigneter Kristall (Abmessungen  $0.1 \times 0.1 \times 0.1$  mm) wurde mit Wachs auf einer Glasfaser befestigt. Es wurden 27 648 Reflexe ( $-10 \leq h \leq 15$ ,  $-30 \leq k \leq 30$ ,  $-28 \leq l \leq 27$ ) bei  $T = 173(2)$  K im Bereich  $1.51 < \theta < 20.00^\circ$  aufgenommen, von denen 9083 unabhängig waren ( $R_{int} = 0.0774$ );  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXTLV5.0, G. M. Sheldrick and Siemens Industrial Automation, Inc., 1985) und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Folgende Symmetrieeoperationen wurden durchgeführt: 1)  $-x, -y+1, -z+1$ ; 2)  $-x, -y+1, -z+2$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen ( $d_{C-H} = 0.96$  Å) platziert. Max./min. Restelektronendichte  $0.522/-0.516 \text{ e Å}^{-3}$ ; der Absorptionskoeffizient betrug  $1.783 \text{ mm}^{-1}$ . Die Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.1273$  (alle Daten),  $wR_2 = 0.1754$  und  $GOF = 1.189$  ( $I > 2\sigma(I)$ ). Der Extinktionskoeffizient war vernachlässigbar ( $0.00054(5)$ ). Kristalldaten und

Verfeinerung:  $C_{109}H_{82}Cl_2N_6PU$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ , monoklin,  $a = 13.74580(10)$ ,  $b = 27.7384(4)$ ,  $c = 26.1124(4)$  Å,  $\beta = 101.5730(10)^\circ$ ,  $V = 9753.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.236$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3676$ ,  $R(F) = 0.0946$ ,  $wR(F^2) = 0.1540$ .<sup>[18]</sup>

- [10] Kristallographische Daten für **2**: Blauviolette, prismenförmige Kristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Toluol bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten und mit Paratone-N-Öl (Exxon) auf einem Objektträger überschichtet. Ein geeigneter Kristall (Abmessungen  $0.60 \times 0.35 \times 0.33$  mm) wurde mit Wachs auf einer Glasfaser befestigt. Es wurden 18355 Reflexe ( $-30 \leq h \leq 30$ ,  $-22 \leq k \leq 18$ ,  $-18 \leq l \leq 17$ ) bei  $T = 183(2)$  K im Bereich  $1.27 < \theta < 23.26^\circ$  aufgenommen, von denen 6586 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.0443$ );  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXTL V5.0, G. M. Sheldrick and Siemens Industrial Automation, Inc., 1985) und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Folgende Symmetrioperationen wurden durchgeführt: 1)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; 2)  $-x, -y, -z$ ; 3)  $-x, y, -z + 1$ ; 4)  $x, -y + 1, z$ ; 5)  $-x, y, -z$ ; 6)  $x, -y, z$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen ( $d_{\text{C-H}} = 0.96$  Å) platziert. Die Überschusselektronendichte, die beobachtet, jedoch abgesehen von kokristallisierten Lösungsmittelmolekülen chemisch nicht zugeordnet werden konnte, wurde mit dem SQUEEZE-Algorithmus entfernt.<sup>[17]</sup> Die Reste elektronendichte betrug danach  $0.938$  und  $-0.620$  e Å<sup>-3</sup>. Der Absorptionskoeffizient betrug  $1.860$  mm<sup>-1</sup>. Die Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0637$  (alle Daten),  $wR_2 = 0.0805$  und  $\text{GOF} = 1.086$  ( $I > 2\sigma(I)$ ). Der Extinktionskoeffizient war vernachlässigbar ( $0.00000(2)$ ). Kristalldaten und Verfeinerung:  $C_{84}H_{60}N_6U$ , Raumgruppe  $C2/m$ , monoklin  $a = 27.7468(3)$ ,  $b = 20.0934(2)$ ,  $c = 16.8916(2)$  Å,  $\beta = 108.9560(10)^\circ$ ,  $V = 8906.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.038$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2792$ ,  $R(F) = 0.0321$ ,  $wR(F^2) = 0.716$ .<sup>[18]</sup>
- [11] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** in [ $D_6$ ]Benzol zeigt bei  $\delta = 5.72$  das sehr charakteristische Signal des Brückenkopfprotons des koordinierten dbabh-Liganden. Die acht aromatischen Protonen jeder dbabh-Einheit geben zwei gut aufgelöste Quartetts bei  $\delta = 6.99$  und  $7.14$ . Dem 2D-<sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum zufolge liegt das Signal des Brückenkopfkohlenstoffatoms bei  $\delta = 71.5$ . Weitere Kreuzpeaks treten zwischen den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen bei  $\delta = 6.99$  und  $7.14$  und den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen bei  $\delta = 126.6$  bzw.  $122.3$  auf. Das Signal bei  $\delta = 159.9$  wird den dem Brückenatom benachbarten C-Atomen zugeordnet.
- [12] Weitere charakteristische Merkmale im Absorptionsspektrum von **2** sind eine Schulter auf der bathochromen Seite der 501-nm-Bande sowie das Tailing im nahen Infrarot-Bereich, die mit zwei schwachen Gauß-Banden bei  $660$  ( $\epsilon = 400$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und  $900$  nm ( $\epsilon = 70$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) simuliert wurden.
- [13] Die Geometrie des gerechneten Modells [ $\text{U}(\text{NH}_2)_6$ ] wurde mit Hilfe der Vosko-Wilk-Nusair (VWN)-Lokale-Dichte-Näherung optimiert. Des Weiteren wurden Beckes Austausch-Korrektur (1988) und Perdews Korrelation zur Gradientenkorrektur (1986) angewendet. Skalar-relativistische Effekte wurden berücksichtigt (Pauli-Formalismus). Da mit dem Amsterdam-Dichtefunktional (ADF)-Paket eine Rechnung in  $T_h$ -Symmetrie nicht möglich ist, wurden die Rechnungen in  $D_{2h}$ -Symmetrie durchgeführt. Der H-N-H-Winkel wurde bei einem Wert von  $95^\circ$  festgehalten, der für die C-N-C-Einheit des anionischen Azanorbornadienliganden [dbabh]<sup>-</sup> berechnet worden war. Basissätze: U: Triple- $\zeta$ -Basissatz mit Frozen-core-Polarisationsfunktionen (5d); N: Triple- $\zeta$ -Basissatz mit Frozen-core-Polarisationsfunktionen (1s); H: Double- $\zeta$ -Basissatz mit Polarisationsfunktionen (einschließlich H-Polarisation).
- [14] J. C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 83.
- [15] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, C. E. Heath, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1969**, 1261.
- [16] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Chem. Commun.* **1987**, 1423.
- [17] P. van der Sluis, A. L. Speck, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194.
- [18] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-142254 ([PPh<sub>4</sub>] **1**) und CCDC-142255 (**2**) 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).

## Baseninduzierte Disproportionierung von elementarem Gold\*\*

Anja-Verena Mudring und Martin Jansen\*

Elementares Gold ist der Inbegriff des Edlen, nicht nur im chemischen Sinne. Die dieser Einschätzung zugrunde liegende Reaktionsträgheit des Elements erscheint allerdings gegenüber extrem elektronenreichen Reaktionspartnern eigentümlich aufgeweicht. So reagiert Gold trotz seines hohen Schmelzpunktes bereits unter sehr milden Bedingungen mit geschmolzenen Alkalimetallen. Besonders die Bildung von  $\text{Cs}_3\text{AuO}$  aus  $\text{CsAu}$  und  $\text{Cs}_2\text{O}$  durch Interdiffusion im festen Aggregatzustand belegt, dass in solchen Verbindungen Gold als Anion mit einem lokalisierten überzähligen Elektron vorliegen kann.<sup>[1]</sup> Eine maßgebliche Rolle spielt hierbei die hohe Elektronenaffinität von Gold, die derjenigen von Iod nahe kommt. Eine sich hier andeutende Beziehung zur Chemie der Halogene ist durch kristallchemische Argumente gut untermauert. So gibt es eine Reihe isotyper Alkalimetallauridoxide und Alkalimetallhalogenidoxide, in denen  $\text{Au}^-$  die gleiche kristallchemische Funktion übernimmt wie ein Halogenid.<sup>[2]</sup>

Wir haben jetzt eine weitere, verblüffende Parallele zur Chemie der Halogene entdeckt. Wie diese disproportioniert offenbar auch Gold baseninduziert. Bei der Reaktion von Gold mit den elementaren Alkalimetallen Cäsium, Rubidium oder Kalium und ihren jeweiligen Oxiden im Verhältnis von Alkalimetall zu Gold von drei oder größer entstehen Anti-Perowskite des Formeltyps  $\text{M}_3\text{AuO}$ .<sup>[3]</sup> Setzt man weniger Alkalimetall ein, so beobachtet man eine Disproportionierung in  $\text{Au}^+$  und  $\text{Au}^-$ , und es entstehen die neuen Alkalimetallauridaurate(i)  $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  ( $[\text{RbAu}]_4[\text{Rb}_3\text{AuO}_2]$ ) und  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  ( $[\text{CsAu}]_4[\text{Cs}_3\text{AuO}_2]$ ). Nach den Strukturmerkmalen liegt eindeutig einwertiges Gold in Form charakteristischer  $\text{AuO}_2^{3-}$ -Hanteln neben  $\text{Au}^-$  mit den dafür typischen Alkalimetall-Au<sup>-</sup>-Abständen vor. Unabhängig davon wurde die Anwesenheit von Gold in den zwei genannten Valenzzuständen mittels Mößbauerspektroskopie nachgewiesen; sowohl die Isomerieverschiebung als auch Quadrupolaufspaltung belegen die Anwesenheit von  $\text{Au}^+$  und  $\text{Au}^-$  nebeneinander.<sup>[4]</sup>

Auf den ersten Blick erscheint es paradox, dass aus elementarem Gold einwertig positives Gold unter dem stark reduzierenden Einfluss der Alkalimetalle entsteht. Die Einwirkung von Oxidationsmitteln kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da selbst bei einer der Oxidationsempfindlichkeit der Reaktanten nicht angemessenen Arbeitsweise eingeschleppte Spuren von Sauerstoff sofort durch die

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. A.-V. Mudring  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. A.-V.M. dankt der Studienstiftung der Hoechst AG und dem Ev. Studienwerk Villigst für die Gewährung von Promotionsstipendien.