

Tabelle 1. Physikalische Daten und Gitterkonstanten der Verbindungen (3), (4) und zum Vergleich (2) [2].

	(3)	(4)	(2)	
Fp [°C]	orange-gelbe	farblose	hellgelbe	
¹ H-NMR (in Benzol; δ-Werte, Integration in Klammern)	Kristalle	Kristalle	Kristalle	
Hochauflöstes Massenspektrum	180 (Zers.)	196 (Zers.)	260 [a]	
	–1.43	0.2 (1.0); –1.29 (3.0)	–1.52	
	¹²⁰ Sn ₂ ¹¹⁸ Sn ₂ ON ₃ C ₁₂ H ₂₇	¹¹⁹ Sn ¹¹⁸ Sn ₃ AlON ₃ C ₁₄ H ₃₃ (M – 15)		
	gef. 704.8277	gef. 758.8516		
	ber. 704.8230	ber. 758.8520		
Raumgruppe	P1(P1)	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [pm, °]	<i>a</i> <i>b</i> <i>c</i> α β γ	1275(2) 1017(2) 1701(2) 90.9(1) 102.4(1) 106.6(1)	1015(1) 1488(2) 1741(2) 90 91.4(1) 90	1033(2) 1458(8) 1707(8) 90 91.8(1) 90
<i>V</i> (10 ⁶ pm ³)	2057	2630	2570	
<i>Z</i>	4	4	4	
<i>ρ</i> _{ber} [g/cm ³]	2.27	1.96	1.96	

[a] Phasenübergang fest/plastisch bei 228 °C.

Sn¹¹-Atome insgesamt vier einsame Elektronenpaare aufeinandertreffen! Durch Anlagerung der Säure AlMe₃ wird eines der Elektronenpaare koordinativ beansprucht, was die elektronische Wechselwirkung verringert; das O-Atom wird vierbindig.

Der Käfig (4) reagiert unter Thermolysebedingungen (200 °C) zum Käfig (2); das hierbei zu erwartende Fragment (SnOAlMe₃) konnte bisher nicht abgefangen werden.

Die neuen Verbindungen (3) und (4) sind ein Zwischenglied in der Reihe der cubanartigen Käfige (SnX)₄ (X = N oder O) von einerseits (1) und (2)^[2] bis andererseits zum Kation Sn₄O₃OH⁺ in Sn₂Cl₁₆(OH)₁₄O₆^[3]. Aufgrund der *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen ist (3) anders als verwandte SnNO-Polyacylen geringerer Symmetrie und mit schwächerer sterischer Abschirmung^[6] in unpolaren Solventien löslich.

Arbeitsvorschrift

Zu 7.0 g (10.9 mmol) (1)^[2] in 50 ml *tert*-Butylamin werden unter Rühren langsam 0.049 ml (2.7 mmol) H₂O in 5 ml *tert*-Butylamin getropft. Die hellgelbe Lösung wird orangefärbt, und es fällt ein Niederschlag aus. Nach 1.5 h Erhitzen unter Rückfluß wird filtriert, *tert*-Butylamin abgezogen und der Rückstand aus wasserfreiem Benzol kristallisiert. Bei mehrmaligem Umkristallisieren wachsen zunächst die orangen Kristalle von (3), die so von (1) getrennt werden können; Ausbeute 2.5 g (44%).

Zu 1 g (1.4 mmol) (3) in 10 ml Benzol gibt man 0.2 ml (2.1 mmol) AlMe₃. Nach Einengen kristallisieren 0.88 g (81%) des Addukts (4).

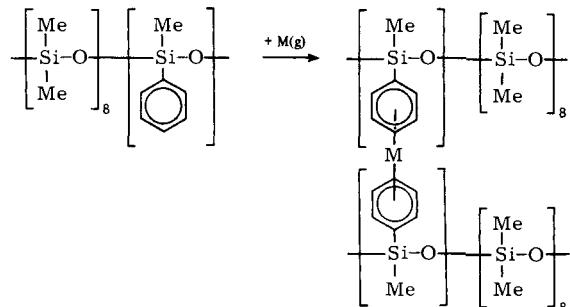
Eingegangen am 15. Oktober 1979 [Z 460]

Synthese von Organotrimetall-Polymeren mit der Trimetalldampf-Flüssigmatrix-Technik^[**]

Von Colin G. Francis, Helmut X. Huber und Geoffrey A. Ozin^[*]

Trägergebundene Trimetallpartikeln haben als Katalysatoren Vorteile gegenüber analogen Dimetallpartikeln, u. a. erhöhte Stabilität gegenüber Seigern, Sintern und Vergiftung beim Reformieren von Kohlenwasserstoffen^[1]. Diese Trimetallpartikeln werden gewöhnlich durch Salzimprägnierungs-techniken hergestellt^[2]; eine attraktive Alternative wäre die Bindung wohldefinierter Organometallcluster wie FeRu₂H₂(CO)₁₃^[3] an funktionalisierte Polymere oder Oxidträger. Derartige Methoden werden zur Zeit für Dimetallkatalysatoren entwickelt^[4]. Unseres Wissens ist jedoch bisher nichts über Systeme veröffentlicht worden, bei denen drei einkernige Verbindungen mit jeweils verschiedenen Metallen oder Trimetallcluster an Polymeren verankert sind; Analoga mit zwei Metallen sind bekannt^[5]. Wir fanden jetzt, daß „Organotrimetall-Polymeren“ mit drei verschiedenen einkernigen Metallzentren leicht durch die Metalldampf-Flüssigmatrix-Technik erhalten werden können^[6, 10, 11].

Als flüssiges Polymer wählten wir das Poly(methylphenyl-siloxan) DC510 von Dow Corning, das bekanntlich mit Dämpfen von Ti, V, Cr, Mo und W (in einem Metalldampf-Rotationsreaktor) zu einem flüssigen Bis(aren)-Organometall-Polymer reagiert^[9] (siehe Schema 1).



Schema 1.

[*] Prof. Dr. A. Ozin, Dr. C. G. Francis, H. X. Huber
Lash Miller Chemical Laboratories und Erindale College
University of Toronto
Toronto, Ontario (Canada) M5S 1A1

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada, von Imperial Oil, der Connaught Foundation, dem Erindale College und den Lash Miller Chemical Laboratories unterstützt. Dr. D. McIntosh danken wir für Hilfe bei der Computeranalyse.

[1] Cyclische Diazastannylene, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 8. Mitteilung: M. Veith, Z. Naturforsch. B 35, 20 (1980).
[2] M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, Chem. Ber. 112, 2581 (1979).
[3] Bei der Umsetzung von (3) mit BMe₃ wird der Käfig durch Substitution des Zinns abgebaut.
[4] M. Veith, Chem. Ber. 111, 2536 (1978).
[5] R. Nesper, H. G. von Schnering, Acta Crystallogr. A 34, 158 (1978).
[6] M. Veith, O. Recktenwald, Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 208 (1979).

Wir zeigten anschließend^[6, 10, 11], daß das Zusammentreffen von Metalldampf und flüssigem Polymer in einem solchen Reaktor, in welchem sowohl mit mikroskopischer als auch mit makroskopischer Beweglichkeit im Polymerfilm zu rechnen ist, durch Experimente mit einem dünnen, statischen Film simuliert werden kann.

Zum Nachweis von Ausmaß und Art der Metallanlage rung eignet sich die intensive Metall→Ligand-Charge-Transfer-(MLCT-)Absorption, die mit der Bildung des polymerverankerten Bis(aren)metall-Komplexes verbunden ist. So zeigen die DC510-Systeme mit Cr, V und Ti MLCT-Absorptionen bei 318, 324 bzw. 355 nm^[6, 10, 11].

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Multimetall-dampf-Flüssigpolymer-Technik zu demonstrieren, berichten wir zunächst über das Cr/V/DC510- und dann über das Cr/V/Ti/DC510-System. Abbildung 1A zeigt, wie sich die Abscheidung von Cr in DC510 bei 250 K auf das UV-Spektrum auswirkt. Man beobachtet sowohl die MLCT-Bande von polymerverankertem Bis(aren)chrom bei 318 nm als auch die Bande von polymerstabilisiertem Dichrom bei 402 nm.

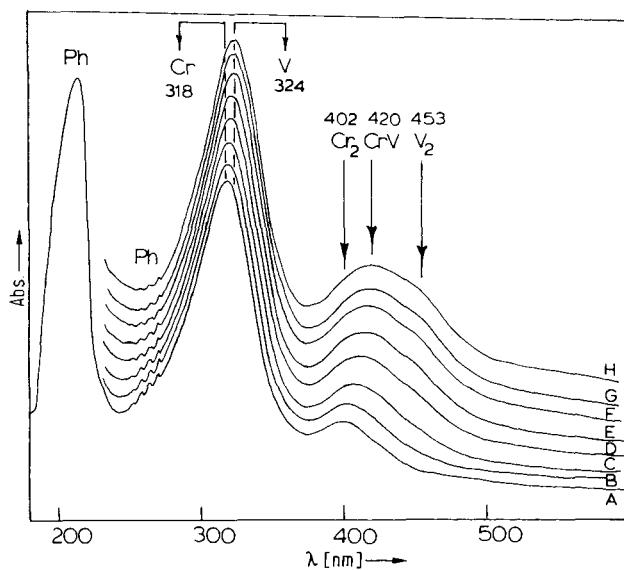


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum der Produkte, die durch Abscheidung von (A) Chromdampf (ca. 10^{-6} g) in einem dünnen, statischen Film von Poly(methyl-phenylsiloxan) (DC510) bei 250 K entstehen; B-H: Spektren der Produkte, die bei Abscheidung jeweils etwa gleicher Mengen Vanadiumdampf auftreten (siehe [10, 11]).

Die anschließende Abscheidung von V unter den gleichen Bedingungen bis kurz vor der Sättigung spiegelt sich in Abbildung 1B-1H wider. Dabei verschiebt sich die Bande gemäß der zunehmenden Bildung des polymerverankerten Bis(aren)vanadium-Komplexes von 318 nach 324 nm^[10]. Damit verbunden sind Verbreiterung und Verschiebung der Bande des polymerstabilisierten Dichroms bei 402 nm; es entsteht schließlich eine strukturierte Bande mit Maxima bei 402, 420 und 453 nm, von denen das letztergenannte bereits als Divanadiumabsorption identifiziert worden ist. Die neue Bande bei Energien zwischen denen der Cr₂- und V₂-Absorption kann dem polymerstabilisierten Dimetallcluster CrV zugeordnet werden.

Zwei Experimente zeigen, daß sich diese Methoden auf Trimetallsysteme übertragen lassen. Wenn man die Phenylgruppen höchstens bis zu einem Drittel des Sättigungswertes für jedes Metall belädt, erhält man die Spektren in Abbildung 2a und 2b. Sie gelten für die aufeinanderfolgende Abscheidung von Cr/V/Ti bzw. Cr/Ti/V in einem dünnen DC510-Film, der sich auf einem Fenster aus optischem

Quarz befindet, das auf 250 K gehalten wird. Beim Abscheiden von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ g Cr in DC510 erscheinen die charakteristische Absorption des polymerverankerten Bis(aren)chrom-Komplexes bei 318 nm (Abb. 2aA) sowie die schwache Bande des polymerstabilisierten Dichroms bei 402 nm^[10, 11]. Die Abscheidung von etwa der gleichen Menge Vanadium verstärkt die MLCT-Bande; dabei verschiebt sich das Maximum wie erwartet nach 324 nm (Abb. 2aB), der Wellenlänge, bei der polymerverankertes Bis(aren)vanadium absorbiert^[10, 11]. Gleichzeitig mit den einkernigen Vanadiumzentren bilden sich auch polymerstabilisierte Divanadiumzentren, die an der schwachen Absorption um 453 nm zu erkennen sind^[10]. Die Abscheidung von etwa der gleichen Menge Titan im Polymerfilm (Abb. 2aC und 2aD) verstärkt die MLCT-Bande erneut unter Bildung eines neuen Maximums bei 355 nm, das die Entstehung von polymergebundem Bis(aren)titan anzeigt^[10, 11].

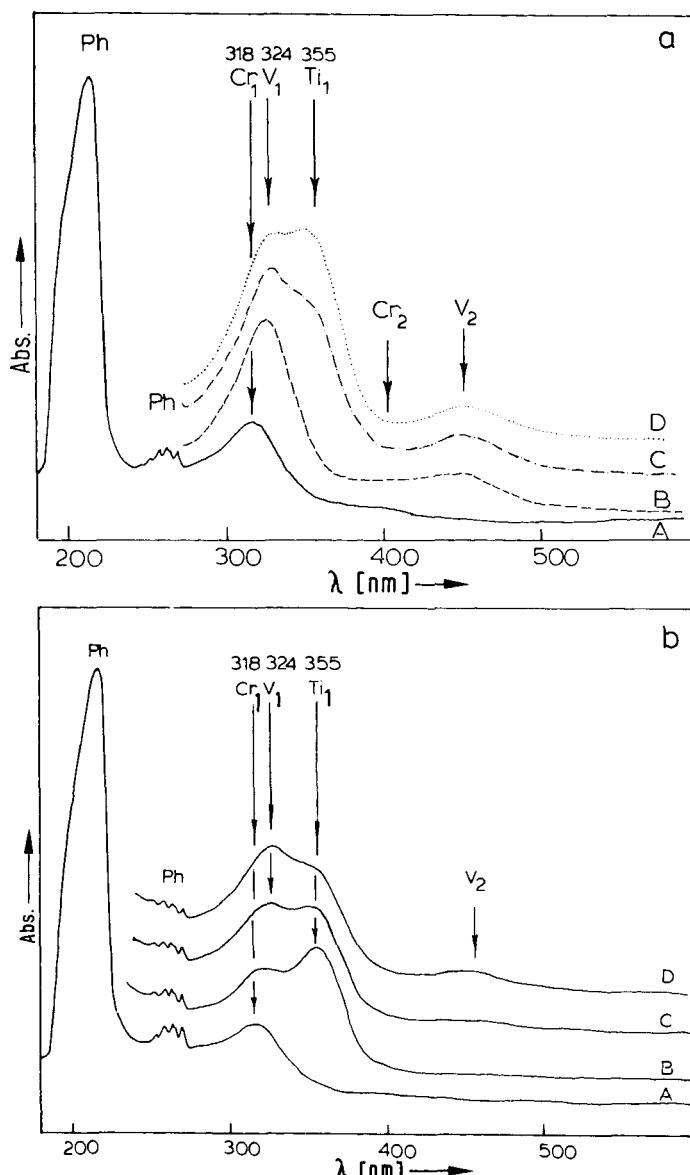


Abb. 2. UV/VIS-Spektren der Produkte, die bei Abscheidung von a) Cr (A, B), Ti (C, D) [10, 11] und b) Cr (A), Ti (B), V (C, D) in Mengen von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ g in einem dünnen statischen DC510-Film entstehen, der sich bei 250 K auf einem Fenster aus optischem Quarz befindet.

Um die Bis(aren)chrom- und -vanadiumzentren spektroskopisch besser zu trennen, wurde der Metalldampf unter ähnlichen Bedingungen, jedoch in der Reihenfolge Cr/Ti/V

abgeschieden (Abb. 2b). Nach der aufeinanderfolgenden Abscheidung von Cr und Ti (Abb. 2bB) lässt sich die Koexistenz von Bis(aren)chrom und -titan im Polymer leicht an den MLCT-Banden bei 318 bzw. 355 nm erkennen^[10,11]. Die anschließende V-Abscheidung verstärkt die MLCT-Bande erneut, doch ergibt sich ein neues Maximum bei 324 nm (Abb. 2bC und 2bD).

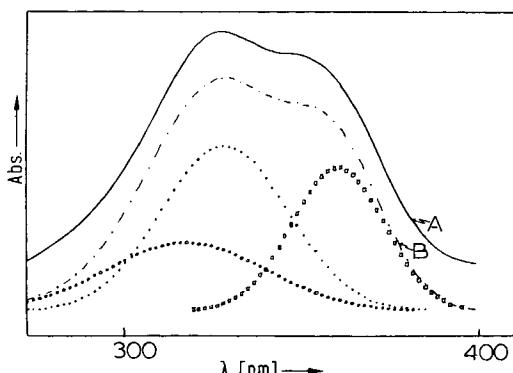
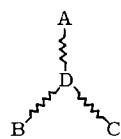


Abb. 3. Computer-Untersuchung der MLCT-Absorptionen von polymerverankertem Bis(aren)chrom, -vanadium und -titan. A: Beobachtetes Spektrum (siehe Abb. 2bB), B: Computer-Abgleich.

Um die drei Absorptionsmaxima getrennt zu erfassen, die sich zur Kurve D in Abbildung 2b überlagern, wurde eine Computer-Untersuchung durchgeführt (Abb. 3)^[12]. Dabei wurden drei Maxima erhalten, deren Positionen denen der MLCT-Absorptionen der individuellen Bis(aren)metall-Komplexe im Polymer entsprachen.

Experimentelles

Die Methode besteht im wesentlichen in der Abscheidung dreier ausgewählter Metalle in einem dünnen, viskosen Film eines funktionalisierten flüssigen Polymers nicht allzuweit unterhalb Raumtemperatur. Die Erzeugung definierter, polymerverankter Metallzentren lässt sich durch UV/VIS-Spektroskopie der flüssigen, auf einem Fenster aus optischem Quarz befindlichen Probe verfolgen, das an die zweite Stufe eines Displex-Kühlsystems mit geschlossenem Heliumkreislauf angeschlossen ist. Der noch nicht beschriebene Vakuumofen für diese Trimetalldampf-Experimente ist eine Modifikation des Ofens, den wir für unsere früheren „Dimetall“-Arbeiten benutzt haben^[7]. Die Vorrichtung besteht aus vier wassergekühlten Elektroden, die wie folgt angeordnet sind:



Die drei Verdampfungsquellen werden radial verbunden (A-D, B-D, C-D) und direkt und unabhängig durch Wechselstrom erhitzt. Die Abscheidungsgeschwindigkeit der Metalle wird durch drei Mikrowaagen^[8] verfolgt, die sich hinter den Metalldampfquellen befinden. Zwischen den Verdampfungsquellen, dem flüssigen Polymer und den Waagen werden Strahlungsschilde angebracht. Der geometrische Korrekturfaktor für die Trimetallabscheidung lässt sich durch Ersatz des Probenträgers durch einen vierten Massenmonitor bestimmen; dadurch kann der Hin- und Rückfluss für jedes Metall kalibriert werden. Chrom wurde in einer Knudsen-Zelle aus Tantal verdampft (Wandstärke 0.25 mm, Öffnungsdurchmesser 0.50 mm), während zur Abscheidung von Vanadium und Titan dünne Drähte dienten (Durchmesser

0.25 mm). Alle Metalle (A. D. McKay, New York) waren reiner als 99.95%.

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 461]

- [1] J. H. Sinfelt, US-Pat. 3953368 (1976); Acc. Chem. Res. 10, 15 (1977), zit. Lit.
- [2] J. J. Burton, R. L. Garten: Advanced Materials in Catalysis. Academic Press, New York 1977, zit. Lit.
- [3] G. L. Geoffroy, W. L. Gladfelter, J. Am. Chem. Soc. 99, 6775 (1977).
- [4] M. Ichikawa, J. Catal. 59, 67 (1979), zit. Lit.
- [5] C. E. Carragher, Jr., J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr.: Organometallic Polymers. Academic Press, New York 1978; C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 97, 1749 (1975); R. Pierantozzi, K. J. McQuade, B. C. Gates, M. Wolf, H. Knözinger, W. Ruhmann, ibid. 101, 5436 (1979); J. M. Basset, A. K. Smith in M. Tsutsui, R. Ugo: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 1. Plenum Press, New York 1978, zit. Lit.
- [6] C. G. Francis, H. Huber, G. A. Ozin, Inorg. Chem. 19, 219 (1980).
- [7] W. Klotzbücher, G. A. Ozin, J. G. Norman, Jr., H. J. Kollar, Inorg. Chem. 16, 2871 (1977).
- [8] M. Moskovits, G. A. Ozin, J. Appl. Spectrosc. 26, 487 (1972).
- [9] C. G. Francis, P. L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 466; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 59, 55 (1980).
- [10] C. G. Francis, G. A. Ozin: Proceedings of the EUCMOS Conference, Frankfurt, September 1979, in Spectroscopy in Chemistry and Physics. Elsevier, Amsterdam 1979; J. Mol. Struct., im Druck.
- [11] C. G. Francis, H. Huber, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 101, 6250 (1979).
- [12] Mit der SIMPLEX-Optimierungsmethode von J. A. Nelder, R. Mead, Computer J. 7, 308 (1965) wurde eine Kleinstquadratanalyse durchgeführt. Benutzt wurde das Programm von D. S. McIntosh, M. R. Peterson (Programm 3 von Programm 342, Quantum Chem. Program Exchange, Indiana Univ.).

Durch Ionenpaarbildung beeinflusste Verteilung terminaler und brückenbildender CO-Gruppen in einem anionischen Carbonylmetallcluster: Kristall- und Molekülstruktur von $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot i\text{Pr}_2\text{O}^{(*)}$

Von Hans-Norbert Adams, Giuseppe Fachinetti und Joachim Strähle^[*]

Wechselwirkungen zwischen stark aciden Gegenkationen und Carbonylgruppen einkerniger Carbonylmetallate in Lösungsmitteln mit relativ geringer Koordinationsfähigkeit wurden schon nachgewiesen^[1], und auch Beispiele für solche Wechselwirkungen im festen Zustand sind bekannt^[2]. Die erhöhte Reaktivität einkerniger Carbonylmetallate gegenüber Alkylhalogeniden^[3a] sowie molekularem Sauerstoff^[3b] ist anhand dieser Befunde interpretiert worden. Mehrkernige Carbonylmetallate wurden jedoch noch nicht unter „sauren“ Bedingungen untersucht (z. B. in schwach koordinierenden Lösungsmitteln und mit Gegenkationen sehr hoher Ladungsdichte), vergleichbare Kation-Anion-Wechselwirkungen konnten bisher nicht beobachtet werden^[4].

Es gelang uns nun, Einkristalle des mit Diisopropylether solvatisierten $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10}$ als Produkt der Reaktion von $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ^[5] zu erhalten und seine Struktur zu bestimmen^[6]. $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot i\text{Pr}_2\text{O} (1)$ besteht aus den Ionen $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ und Li^+ (Abb. 1). Die Kationen sind nahezu tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, und zwar von einem Ether-O im Abstand von 1.910(12) Å und drei Carbonyl-O [ein μ_3 -CO 1.859(10) Å und zwei μ -CO, $\text{Li}-\text{O}(2-3)$ 1.989(10), $\text{Li}-\text{O}(1-3)$ 2.049(10) Å] von drei verschiedenen Clustereinheiten.

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. H.-N. Adams
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1
Dr. G. Fachinetti [*]
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council (C.N.R., Roma) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. F. Calderazzo für Diskussionsbeiträge.