

Die Unterschiede der Mo-S-Bindungslängen in **4** und **2** beruhen vermutlich auf der verschiedenen starken Abwinkelung der Mo-S-Mo-Einheiten, denn die Mo-Atome haben in beiden Verbindungen die gleiche Oxidationszahl (+4).

Obwohl die Symmetrie des Moleküls nicht von der Raumgruppe diktiert wird, nähert sie sich der Punktgruppe C_2 mit einer zweizähligen Achse durch S(13) und den Mittelpunkt der Linie zwischen S(3) und S(12) (Abb. 1). Die Gesamtgeometrie ist die gleiche wie beim Kation von **1**, das jedoch gemischtvalentes Mo enthält und dessen Brücke fast linear ist ($\text{Mo-O-Mo} = 175.7^\circ$)^[4].

Eingegangen am 4. Februar,
ergänzte Fassung am 5. Mai 1986 [Z 1654]

CAS-Registry-Nummern:

4: 103004-17-7 / $[\text{Mo}_2(\text{dte})_6]$: 103004-18-8.

- [1] A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, C.-S. Nie, E. Diemann, H. Bögge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, S. Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2872; F. A. Cotton, M. P. Diebold, Z. Dori, R. Llusar, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6735.
[2] T. C. W. Mak, K. S. Jasim, C. Chieh, *Angew. Chem.* **96** (1984) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 391; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1587.
[3] Y. Jian, A. Tang, R. Hoffmann, J. Huang, J. Lu, *Organometallics* **4** (1985) 27.
[4] J. A. Broomhead, M. Sterns, C. G. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1262; C. D. Garner, N. C. Howlander, F. E. Mabbs, A. T. McPhail, K. D. Onan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 962; D. Coucouvans, *Prog. Inorg. Chem.* **26** (1979) 301.
[5] A. Müller, P. Christophliemk, *Angew. Chem.* **81** (1969) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 753; M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1213.
[6] D. A. Brown, W. K. Glass, K. S. Jasim, *Inorg. Chim. Acta* **45** (1980) L97.
[7] K. S. Jasim, C. Chieh, T. C. W. Mak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **15** (1985) 403; T. C. W. Mak, S. P. So, C. Chieh, K. S. Jasim, *J. Mol. Struct.* **127** (1985) 375.
[8] Zwei Methyl-C-Atome von zwei verschiedenen Liganden zeigen zweifache Fehlordnung. Das Toluolmolekül ist ebenfalls fehlgeordnet; die meisten seiner Reflexe werden dem Benzolring in zwei Lagen zugeschrieben, die jeweils mit halbem Gewicht eingehen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51900, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Selektiver Einschluß und Trennung von isomeren und homologen Kohlenwasserstoffen durch Kohlenwasserstoff-Wirtgitter**

Von Edwin Weber*, Jochen Ahrendt, Mátyás Czugler und Ingeborg Csöreg

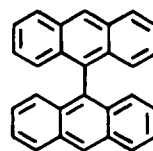
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Kristalline Einschlußverbindungen, die nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, sind kaum bekannt^[1]. Wir fanden jetzt einen neuen Typ von Wirtverbindungen, die solche „Kristalleinschlüsse“ in vielen Fällen und mit hohen Selektivitäten ermöglichen.

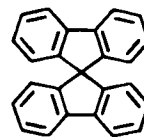
[*] Priv.-Doz. Dr. E. Weber, Dr. J. Ahrendt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Dr. M. Czugler
Central Research Institute for Chemistry
Hungarian Academy of Sciences
P.O. Box 17, H-1525 Budapest 114 (Ungarn)
Dr. I. Csöreg
Arrhenius Laboratory, Department of Structural Chemistry
University of Stockholm
S-10691 Stockholm (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Kennzeichnend für den neuen Wirttyp sind scherenförmige Molekülgestalt und das Fehlen funktioneller Gruppen wie in den Verbindungen **1** und **2**^[2]; in den früher von uns beschriebenen Koordinatoclathratbildnern^[3] sind funktionelle Gruppen dagegen unerlässlich. Die Bindung von Gastmolekülen im Kristallgitter von **1** wie von **2** kann daher nur durch „Vergatterung“ (Clathratbildung im ursprünglichen Sinn)^[1] erfolgen. Für mögliche Einschlußselektivitäten dürfte die räumliche Abstimmung zwischen Wirt- und Gastmolekül maßgebend sein.



1



2

Offenbar verfügen 9,9'-Bianthryl **1** und 9,9'-Spirobifluorene **2** über einen so günstigen Molekülbau, daß sie im Kristallgitter isomere und homologe Kohlenwasserstoffe, aber auch andere ungeladene organische Moleküle, mit hoher Selektivität einschließen. Durch einfaches Umkristallisieren von **1** oder **2** aus den Gastverbindungen können selektiv die in Tabelle 1 aufgelisteten Einschlußverbindungen erhalten werden. Den Polaritätsverhältnissen der Wirtverbindungen **1** und **2** entsprechend ist der Einschluß von aprotischen und relativ unpolaren Gastmolekülen die Regel, darunter alicyclischen Kohlenwasserstoffen, einfachen Arenen und Heterocyclen.

Die unerwartete thermische Stabilität einiger der Einschlußverbindungen aus Kohlenwasserstoffen als Wirt- und als Gastkomponente^[1] (z. B. $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, Zers. $> 85^\circ\text{C}$ bei

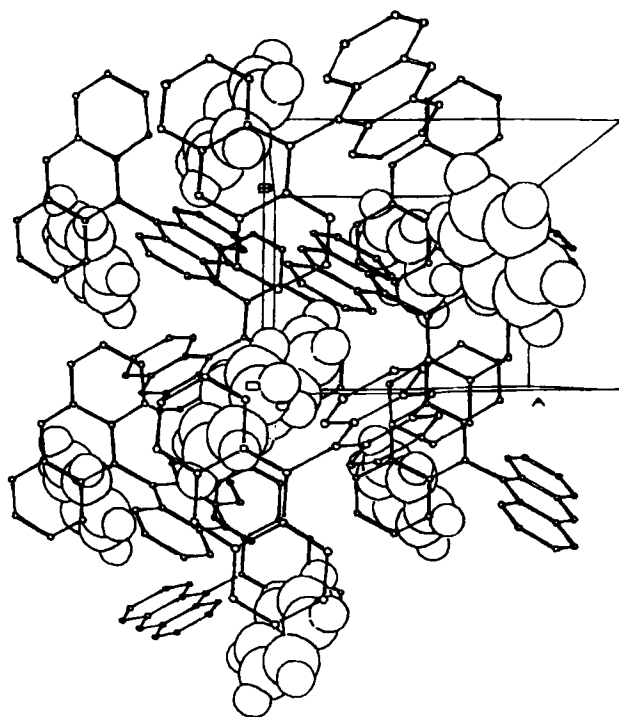


Abb. 1. Kristallpackung von $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Projektion entlang der c-Achse. Wirtverbindung **1** in Kugelstab-, Gastverbindung Benzol in Kalotten-Darstellung. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome des Wirtmoleküls weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] in **1**: Anthryl-C—C 1.340–1.434, Mittel 1.395(32); Bianthryl-C—C 1.480. Winkel zwischen den besten Ebenen [°] in $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: Anthracen-A/B 85.5, Anthracen-A/Benzol 48.2, Anthracen-B/Benzol 49.2.

760 Torr) und das ausgeprägte Selektierungsverhalten der Wirtverbindungen (siehe unten) hat uns zu Strukturuntersuchungen angeregt. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] von 1·C₆H₆ (Abb. 1) zeigt, daß die Benzolmoleküle paarweise und paßgenau in fast vollständig geschlossenen Käfigen (Kantenlänge $\approx 6.5 \times 7 \times 12$ Å) eingelagert sind, die durch die flächigen Teilstücke von insgesamt acht Wirtmolekülen abgegrenzt werden. Für die Benzolmoleküle wird daher keine Unordnung gefunden, wie man hätte erwarten können^[6]. Der generelle Aufbau des heteromolekularen Gitters ist dem von reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich^[7].

Tabelle 1. Bildung kristalliner Einschußverbindungen der Wirtsubstanzen 1 und 2 mit Gastmolekülen (zugleich Solventien).

Gast (= Solvens)	Größte Länge [Å] [a]	Einschußverbindung [b]	
		1 : Gast	2 : Gast
<i>n</i> -Pentan bis <i>n</i> -Octan	8.7–11.2	—	—
2,3-Dimethylbutan	7.6	—	—
2,3-Dimethyl-2-buten	7.3	1 : 1	—
Cyclopentan	6.0	2 : 1	1 : 1
Cyclohexan	7.0	2 : 1	1 : 1
Cycloheptan	7.2	[c]	[d]
Cyclooctan	7.8	[d]	—
Cyclopenten	6.0	[d]	1 : 1
Cyclohexen	6.9	2 : 1	1 : 1
Cyclohepten	7.2	[c]	2 : 1
Cycloocten	7.7	[c]	—
1,3-Cyclohexadien	6.9	1 : 1	1 : 1
1,4-Cyclohexadien	6.9	1 : 1	1 : 1
Benzol	6.9	1 : 1	1 : 1
Cycloheptatrien	7.2	1 : 1	1 : 1
Methylcyclopentan	7.3	—	—
Methylcyclohexan	7.9	—	—
1-Methylcyclohexen	7.9	—	—
3-Methylcyclohexen	8.1	—	—
Toluol	7.8	1 : 1	—
<i>o</i> -Xylol	8.2	1 : 1	—
<i>m</i> -Xylol	8.7	[c]	—
<i>p</i> -Xylol	8.8	1 : 1	2 : 1
Mesitylen	8.7	—	—
Brombenzol	8.7	—	—
Cyclopentanon	6.6	[c]	1 : 1
Cyclohexanon	7.8	1 : 1	1 : 1
2-Methylcyclohexanon	7.9	—	—
Cyclohexenoxid	7.1 [e]	1 : 1	1 : 1
Tetrahydrofuran (THF)	6.0	1 : 1	1 : 1
1,3-Dioxolan	5.9	—	—
Dioxan	6.8	1 : 1	1 : 1
Morpholin	6.8	1 : 1	1 : 1
Piperidin	6.9	1 : 1	1 : 1
Pyridin	6.9	1 : 1	1 : 1

[a] Gastmoleküle; van-der-Waals-Radien nach CPK-Modellen und unter Berücksichtigung der wahrscheinlichsten Konformation [4]. [b] Stöchiometrie durch ¹H-NMR-Integration bestimmt; die Substanzen wurden einheitlich getrocknet (12 h, Raumtemperatur, 15 Torr). [c] Unstöchiometrisch; Einschuß unter Normalbedingungen wenig stabil. [d] Solvensspuren. [e] Abgeschätzter Wert.

Diese Käfiggeometrie scheint für das Wirtgitter von 1 typisch und nur innerhalb bestimmter Grenzen veränderlich, wie aus den Einschußselektivitäten und den van-der-Waals-Dimensionen der Gastmoleküle hervorgeht (Tabelle 1). Bei Einschußverbindungen mit 2 dürften ähnliche Hohlraumdimensionen vorliegen (vgl. Tabelle 1). So werden mit Ausnahme von 2,3-Dimethyl-2-buten (im Falle von 1) nur cyclische Gastmoleküle bestimmter Ringgröße (fünf- bis achtegliedrig) und Längenausdehnung im Gitter der Wirtverbindungen 1 und 2 aufgenommen. Bei Cycloheptan scheint die zulässige Größe für ein Gastmolekül, je nach Wirt, gerade erreicht bzw. gerade überschritten zu sein. Durch Einführung von Doppelbindungen und die da-

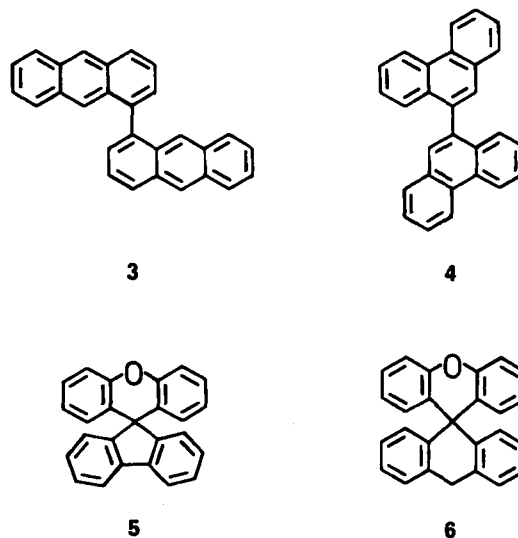
mit verbundene Einebnung des Ringes (vgl. Cyclohepten, Cycloheptatrien) werden die sterischen Verhältnisse (Moleküldicke) graduell verbessert, und es gelingen wieder Einschlüsse (2 : 1- bzw. 1 : 1-Stöchiometrie). Somit ist auch bei ringförmigen Gastverbindungen eine Unterscheidung zwischen gesättigten und ungesättigten oder gegebenenfalls aromatischen Verbindungen (vgl. Methylcyclohexan/Toluol) möglich.

Differenziert wird ebenfalls zwischen substituierten und unsubstituierten Alicyclen (vgl. Cyclohexan/Methylcyclohexan und Cyclopentan/Methylcyclopentan), wobei jeweils nur die unsubstituierten Kohlenwasserstoffe im Kristallgitter von 1 und 2 aufgenommen werden. Dies trifft auch noch für Cycloalkene (vgl. Cyclohexen/Methylcyclohexen), aber nicht mehr für Benzol zu, doch werden auch hier nicht uneingeschränkt viele und beliebig angeordnete Methylgruppen toleriert (Tabelle 1). Auf diesem Wege ergeben sich analytisch interessante Trennmöglichkeiten, z. B. zwischen Benzol und Toluol oder innerhalb der isomeren Xylole.

Wesentlich ist außerdem der Befund, daß bei passenden van-der-Waals-Dimensionen cyclische Ketone sowie Cyclohexenoxid Einschußverbindungen mit 1 und 2 bilden, nicht jedoch die entsprechenden Alkohole oder Amine. Auch für die heterocyclischen Gastverbindungen dürfte die Paßgenauigkeit im Wirkkäfig der entscheidende Faktor sein.

1 und 2 sind als Wirtverbindungen ähnlich, aber nicht gleichwertig. So vermag 2 offenbar räumlich besser zu selektieren (vgl. Benzolderivate) und bildet in der Regel auch thermisch stabilere Einschußverbindungen (einige Einschußverbindungen mit 1 sind bereits unter Normalbedingungen labil, vgl. Tabelle 1). Dies führen wir auf die starre Molekülgeometrie von 2 zurück; 1 kann sich dagegen noch zu einem gewissen Grad über das flexible Scherengelenk sterisch anpassen^[8].

Das Einschußverhalten der neuen Wirtverbindungen läßt praktischen Nutzen erkennen, z. B. den Kristall-Einlagerungen von Harnstoff vergleichbar^[9]. Während Harnstoff zur Abtrennung unverzweigter von verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt wird^[10], liegt der Vorteil der neuen Einschußbildner 1 und 2 in der Abtrennung von cyclischen Kohlenwasserstoffen aus Gemischen mit kettenförmigen oder von unsubstituierten cyclischen Kohlenwasserstoffen aus Gemischen mit substituierten cyclischen (z. B. Cyclohexan aus *n*-Hexan oder *n*-Hexenen bzw. aus Methylcyclopentan oder Methylcyclohexan;



vgl. auch Tabelle 1)^[11]. Insofern könnten sie eine willkommene Ergänzung sein. Wichtig für künftige Anwendungen (z. B. Verkapselung von labilen Substanzen, Topochemie) erscheint auch, daß bei einfacher Zugänglichkeit der neuen Wirtverbindungen zahlreiche Strukturvariationen möglich sind (vgl. 3–6)^[12].

Eingegangen am 26. Februar,
veränderte Fassung am 9. Mai 1986 [Z 1682]

CAS-Registry-Nummern:

1- $\frac{1}{2}$ Cyclopentan: 103149-12-8 / 1- $\frac{1}{2}$ Cyclohexan: 103149-14-0 / 1-x Cycloheptan: 103149-16-2 / 1- $\frac{1}{2}$ Cyclohexen: 103149-18-4 / 1-x Cyclohepten: 103149-49-1 / 1-x Cycloocten: 103149-50-4 / 1-Benzol: 103149-25-3 / 1-Cycloheptatrien: 103149-29-7 / 1-Toluol: 103149-29-7 / 1-o-Xylol: 103149-30-0 / 1-x m-Xylol: 103149-48-0 / 1-p-Xylol: 103149-31-1 / 1-x Cyclopentanon: 103149-33-3 / 1-Cyclohexanon: 103149-35-5 / 1-Cyclohexenoxid: 103149-37-7 / 1-Tetrahydrofuran: 103191-45-3 / 1-Dioxan: 103149-40-2 / 1-Morpholin: 103149-42-4 / 1-Piperidin: 103149-44-6 / 1-Pyridin: 103149-46-8.

- [1] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds, Vol. 1–III*, Academic Press, London 1984; H. Hart, L. T. W. Lin, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4043.
- [2] Darstellung von 1: F. Bell, D. H. Waring, *J. Chem. Soc.* 1949, 267, 1579; Darstellung von 2: R. G. Clarkson, M. Gomberg, *ibid.* 52 (1930) 2881; G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202.
- [3] E. Weber, I. Csöregy, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3297; M. Czugler, E. Weber, J. Ahrendt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1632.
- [4] J. Dale (Hrsg.): *Stereochemie und Konformationsanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [5] 1-C₆H₆: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.704(3)$, $b = 8.790(5)$, $c = 22.658$ Å, $\beta = 95.80^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.239$ g cm⁻³. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α (Graphitmonochromator) für $\lambda = 0.71069$ Å; 1179 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Direkte Methoden; $R = 0.045$. – Detaillierte Angaben: M. Czugler, I. Csöregy, E. Weber, noch unveröffentlicht.
- [6] I. Csöregy, A. Sjögren, M. Czugler, M. Cserző, E. Weber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 507.
- [7] S. Oikawa, M. Tsuda, H. Kato, T. Urabe, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 437.
- [8] Aufbau von Kronenethern mit 1,1'-Binaphthyl: D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 43; mit 9,9'-Spirobifluoren: M. Dobler, M. Dumić, M. Egli, V. Prelog, *Angew. Chem.* 97 (1985) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 792.
- [9] W. Schlenk, Jr., *Chem. Unserer Zeit* 3 (1969) 120.
- [10] L. C. Fetterly in L. Mandelcorn (Hrsg.): *Non-Stoichiometric Compounds*, Academic Press, New York 1964, S. 491.
- [11] Weitere wichtige Trennergebnisse (Zweikomponenten-Solvensgemische, eingeschlossene Komponente kursiv) mit 1: *Cyclohexan/Toluol*, *Cyclohexan/Xylol*, *Cyclohexan/Pyridin*, *Pyridin/Toluol*, *Pyridin/THF*, *Dioxan/Toluol*; mit 2: *Cyclohexan/p-Xylol*, *p-Xylol/Benzol*. Zwischen Cyclohexan und Benzol sowie Cyclohexan und Cyclohexen differenzieren 1 und 2 nur partiell.
- [12] Beispiele: 4: Selektive Einschlößbildung mit Benzol, THF; 5: mit Cyclohexan, Benzol, Pyridin, THF, Dioxan, Morpholin, Piperidin (kein Einschluß von Toluol oder Methylcyclohexan).

Synthese und Struktur von [(Ph₃P)₃Ir(μ_3 -H)(μ -H)₂Ag₂(OSO₂CF₃)(H₂O)- (CF₃SO₃), einem Komplex mit einer gewinkelten Ag-Ir-Ag-Einheit**

Von Pierre Braunstein*, Tania Mara Gomes Carneiro,
Dominique Matt, Antonio Tiripicchio und
Marisa Tiripicchio Camellini

Das Ag⁺-Ion wird oft zur Einelektronen-Oxidation von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt, kann darüber hin-

* Dr. P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, Dr. D. Matt
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma,
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

** Diese Arbeit wurde vom CNRS (Paris) und CNR (Rom) sowie von der NATO (P. B. und A. T.) gefördert. T. M. G. C. dankt dem CNPq (Brasilien) für ein Stipendium.

aus aber auch stabile Addukte mit Fragmenten von Übergangsmetallkomplexen bilden^[1], wobei bisher nur Verbindungen mit Ag:M ≤ 1 beschrieben wurden. Dieses Verhältnis sollte durch die Stabilität des als Lewis-Base fungierenden Übergangsmetall-Ions gegen Oxidation bestimmt sein. Wir berichten nun über eine Reaktion, in der ein Ir-Komplex zwei Ag⁺-Ionen unter Bildung von Metall-Metall-Bindungen addiert.

Bei der Reaktion von *mer*-[IrH₃(PPh₃)₃] 1 mit zwei Äquivalenten CF₃SO₃Ag in Aceton entsteht quantitativ ein neuer Komplex^[2], der nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂ als der Aqua-Komplex [(Ph₃P)₃IrH₃Ag₂(OH₂)](CF₃SO₃)₂ 2 identifiziert wurde. Kristalle aus einem völlig wasserfreien Medium zu erhalten gelang nicht.

