

Reaktor (Volumen ca. 4 L) befinden sich bei einem Druck von 0.2 mbar bei Raumtemperatur etwa 2×10^{19} Methanolkö-
moleküle (berechnet aus der Zustandsgleichung für Gase), die in 70 min zu 30 %
durch den Kupferkatalysator (Fläche 2.5 cm², d. h. $2.5 \text{ cm}^2 \times 2 \times 10^{15}$
Atome pro cm²) umgesetzt werden. Mit der Definition der Umsatz-
frequenz als Zahl der umgesetzten Moleküle pro Zeiteinheit und pro
aktivem Zentrum erhält man eine Umsatzfrequenz von 0.3 Metha-
nolkö-
molekülen pro Sekunde und pro Kupferoberflächenatom. Dies ist
eine untere Grenze für die Umsatzfrequenz, da nicht jedes Ober-
flächenatom aktiv ist und morphologische Änderungen der Ober-
fläche während des Umsatzes nicht berücksichtigt worden sind.

- [40] Die Reaktion von Methanol an voroxidiertem Kupfer wurde im
Batch-Reaktor bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.
Die errechneten Umsatzfrequenzen hängen stark von der Katalysa-
tortemperatur ab, sie beträgt beispielsweise 1.3 Moleküle pro Sekunde
und pro Kupferoberflächenatom bei 750 K. Unabhängig von der
Katalysatortemperatur wurde die aktive Kupfersuboxidphase auch
über einen längeren Zeitraum (120 min) detektiert; eine vollständige
Reduktion des Katalysators und damit die Zerstörung der Suboxid-
phase konnten nicht beobachtet werden. Dies kann durch das
Nachliefern von kovalent gebundenem Sauerstoff durch die Diffusion
von Sauerstoff aus dem Innern des Metalls (O_β) an die Oberfläche
erklärt werden.
- [41] B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catalysis Today* **1991**, 9, 189–196.
- [42] B. S. Clausen, L. Gråbæk, G. Steffenesen, P. L. Hansen, H. Topsøe,
Catal. Lett. **1993**, 20, 23–26.
- [43] T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Tröger, K. Baberschke, *Phys.
Rev. B* **1993**, 48, 15 390–15 404.
- [44] J. Urban, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 101–108.

Ligandenoxidation statt Redoxdisproportionie- rung: Thallium(I)-induzierte Synthese von 4,9-Diaminoperylen-3,10-chinondiimin**

Konrad W. Hellmann, Christian H. Galka,
Ina Rüdenauer, Lutz H. Gade,* Ian J. Scowen und
Mary McPartlin

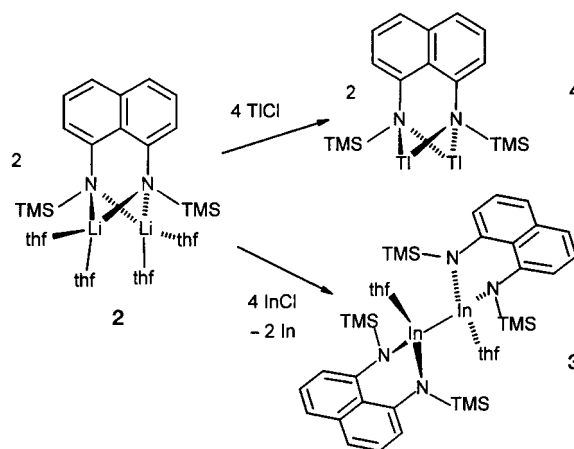
Für Thallium(I)-Amide und verwandte Amide niedervalen-
ter Hauptgruppenmetalle ist im Festkörper in der Regel die
Aggregation über schwach attraktive Metall-Metall-Wechsel-
wirkungen charakteristisch,^[1–3] wohingegen ihr Verhalten in
Lösung durch Redoxdisproportionierungen bestimmt wird.^[4]
Dadurch entstehen entweder gemischtvalente M^IM^{II}- oder
M^IM^{III}-Verbindungen (M = In, Tl) oder aber die Produkte
teilweise oder vollständig erfolgter Entmetallierung der
Liganden. Die dabei entstehenden Amine werden vermutlich
über N-Radikal-Intermediate gebildet.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. H. Gade, Dr. K. W. Hellmann, C. H. Galka,
I. Rüdenauer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-8884605
E-mail: LUTZ.GADE@MAIL.UNI-WUERZBURG.DE
Dr. I. J. Scowen, Prof. M. McPartlin
School of Applied Chemistry, University of North London
Holloway Road, London N7 8DB (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom
Fonds der Chemischen Industrie, vom Engineering and Physical
Science Research Council, vom Deutschen Akademischen Aus-
tauschdienst und vom British Council (ARC-Projekt von L.H.G.
und M.McP.) gefördert.

Das Ziel unserer Arbeiten war eine genauere Untersu-
chung dieser Entmetallierungen durch Verwendung von
Liganden, die Radikal-Intermediate mit größerer Stabilität
und damit erhöhter Lebensdauer bilden würden. Anstatt
einer sofortigen H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel wären
dadurch C-C-Verknüpfungen und verwandte Reaktionswege
begünstigt. Zu diesem Zweck – und vor dem Hintergrund der
bekannten Redoxeigenschaften der Arylamine^[5] – wurde ein
zweizähniger, vom 1,8-Diaminonaphthalin abgeleiteter Li-
gand ausgewählt.

Die Ausgangsverbindung war 1,8-Bis(trimethylsilylamino)-
naphthalin **1**, das leicht in das entsprechende Lithiumamid
[Li₂{C₁₀H₆(NSiMe₃)₂}(thf)₄] **2** überführbar ist.^[6] Der Metall-
austausch von **2** mit InCl in thf führte zu sofortiger Redox-
disproportionierung der Indium(I)-Verbindung unter Bildung
des zweikernigen In^{II}–In^{II}-Komplexes [In{C₁₀H₆(NSiMe₃)₂}-
(thf)₂] **3** (Schema 1). Während dessen Zusammensetzung und



Schema 1. Synthese des Indium(II)-amids(In–In) **3** und des Thallium(I)-
amids **4**. TMS = Trimethylsilyl, thf = Tetrahydrofuran.

Formulierung durch eine Elementaranalyse und anhand von
NMR-Spektren gesichert ist (Tabelle 1), konnte durch eine
Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] der leuchtend gelben
Verbindung das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung be-
legt werden, wobei der In–In-Abstand von 2.7237(6) Å der
bisher kürzeste für eine Diindiumverbindung gefundene ist
(Abb. 1).^[4c, 8] Der Mittelpunkt der In–In-Bindung liegt auf
einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Metall-
atome befinden sich weit außerhalb der Ringebenen des
aromatischen Ligandengerüsts (vertikaler Abstand 0.984 Å),
wobei die N-gebundenen SiMe₃-Gruppen in die entgegen-
gesetzte Richtung zeigen, was die für Amidokomplexe
typische trigonal-planare Konfiguration der Donorzentren
ermöglicht. Die Koordinationsgeometrie an den Indiumzen-
tren liegt zwischen der trigonal-planaren Anordnung, die für
den nichtsolvatisierten Komplex zu erwarten wäre, und der
tetraedrischen Konfiguration, die durch Koordination der thf-
Liganden erhalten wird.

Im Unterschied zur sofortigen Disproportionierung der In^I-
Verbindung während des Metallaustauschs wurde bei der
entsprechenden Reaktion von **2** mit TiCl₄ ausschließlich die
einwertige Zielverbindung [Ti₂{C₁₀H₆(NSiMe₃)₂}] **4** erhalten,
die als mikrokristalliner, orangefarbener Feststoff isoliert und
durch eine Elementaranalyse sowie NMR-Spektroskopie

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **3**–**7**.^[a]

3: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.44 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 0.88 (m, 8H, CH₂CH₂O), 3.39 (m, 8H, CH₂CH₂O), 6.95 (dd, 4H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, C₁₀H₆), 7.16–7.27 (m, 8H, C₁₀H₆); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 4.4 (Si(CH₃)₃), 24.5 (CH₂CH₂O), 69.7 (CH₂CH₂O), 118.6 (CH, C₁₀H₆), 120.2 (CH, C₁₀H₆), 125.8 (CH, C₁₀H₆), 126.3 (C, C₁₀H₆), 139.3 (C, C₁₀H₆), 153.7 (CN, C₁₀H₆); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = –0.8.

4: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.28 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 6.74 (dd, 2H, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.8 Hz, C₁₀H₆), 7.33–7.38 (m, 4H, C₁₀H₆); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 0.6 (br, Si(CH₃)₃), 116.1 (br, CH, C₁₀H₆), 119.4 (CH, C₁₀H₆), 122.2 (br, C, C₁₀H₆), 126.9 (CH, C₁₀H₆), 140.1 (C, C₁₀H₆), 151.0 (br, CN, C₁₀H₆); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = –7.9.

5a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.48 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 7.19 (d, 4H, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, C₂₀H₈), 8.13 (d, 4H, C₂₀H₈), 14.13 (s, 2H, NH); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 1.4 (Si(CH₃)₃), 112.2 (C, C₂₀H₈), 124.3 (C, C₂₀H₈), 125.4 (CH, C₂₀H₈), 126.4 (C, C₂₀H₈), 128.0 (CH, C₂₀H₈), 161.9 (CN, C₂₀H₈); ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –0.9.

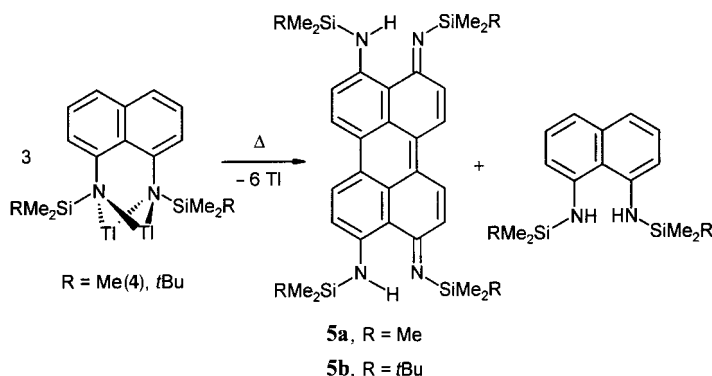
5b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.41 (s, 24H, Si(CH₃)₂), 1.00 (s, 36H, SiC(CH₃)₃), 7.21 (d, 4H, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, C₂₀H₈), 8.38 (d, 4H, C₂₀H₈), 13.42 (s, 2H, NH); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –2.1 (Si(CH₃)₂), 19.2 (SiC(CH₃)₃), 26.9 (SiC(CH₃)₃), 111.6 (C, C₂₀H₈), 123.7 (C, C₂₀H₈), 125.7 (C, C₂₀H₈), 126.0 (CH, C₂₀H₈), 127.1 (CH, C₂₀H₈), 161.8 (CN, C₂₀H₈); ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 4.9.

6: ¹H-NMR ([D₆]DMSO-*d*₆): δ = 7.16 (d, 4H, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, C₂₀H₈), 8.47 (d, 4H, C₂₀H₈), 8.65 (br. s, 6H, NH/NH₂); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO): δ = 105.7 (C, C₂₀H₈), 123.0 (C, C₂₀H₈), 125.0 (C, C₂₀H₈), 125.4 (CH, C₂₀H₈), 127.3 (CH, C₂₀H₈), 159.6 (CN, C₂₀H₈).

7: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.22 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 5.43 (br. s, 4H, NH), 6.72 (d, 4H, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, C₂₀H₈), 7.88 (d, 4H, C₂₀H₈).

[a] Die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden bei 200.13, 50.32 bzw. 39.76 MHz aufgenommen. Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. [b] DMSO = Dimethylsulfoxid.

tung wurde **5a** in 50 % Ausbeute (bezogen auf **4**) als schwarzgrüner, an der Oberfläche violett schimmernder kristalliner Feststoff isoliert.^[9] Während bei der Elementaranalyse von **5a** kein Thallium gefunden wurde, bewiesen Röntgenstrukturanalysen der SiMe₃-substituierten Verbindung und des Si*t*BuMe₂-substituierten Analogons **5b** das Vorliegen von Perylenen (Schema 2).^[10]

Schema 2. Thermolytische Umwandlung von **4** in das Perylenderivat **5a** und das Amin **1**.

Die beiden Verbindungen **5a** und **5b** werden als Derivate des 4,9-Diaminoperylen-3,10-chinondiimins **6** formuliert, das aus ihnen durch Desilylierung mit KF erhalten wird. Die Stammverbindung **6** wurde erstmals von Zinke und Mitarbeitern synthetisiert,^[11] hat allerdings seitdem wenig Aufmerksamkeit erfahren, was vermutlich auf die unergiebige Originalsynthese zurückzuführen ist. Diese ging vom nicht-substituierten Perylen aus, das unter drastischen Bedingungen vierfach nitriert und anschließend durch Reduktion der Nitroverbindung in **6** überführt wurde. Das bisher geringe Interesse an diesen Perylenen ist erstaunlich, vor allem wegen der engen Strukturverwandtschaft mit ihren O-Analoga, den 4,9-Dihydroxyperylen-3,10-chinonen wie Hypocrellin-A. Einige dieser Naturstoffe haben Anwendung in der „photodynamischen Therapie“ gefunden oder besitzen cancerostatische und antivirale Wirkung.^[12]

Die Bindungslängen in **5a** und **5b** sind sehr ähnlich, allerdings ist aufgrund der großen Standardabweichungen für die Bindungslängen und -winkel in der Struktur von **5a** eine detaillierte Diskussion nicht möglich. Die nur schwache Beugung der Röntgenstrahlen durch die Kristalle dieser Verbindung ist auf die starke Fehlordnung der SiMe₃-Gruppen zurückzuführen. Dagegen sind die Kristallstrukturdaten von **5b** von besserer Qualität. Die Längen der in beiden Hälften des Moleküls äquivalenten Bindungen, einschließlich derer des Perylen-Ringgerüsts, sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch (Abb. 2).

Die beiden planaren Tautomere von **5b** sind im Kristall im Verhältnis von 1:1 fehlgeordnet. Es ergeben sich signifikante Unterschiede in den Bindungslängen des Ringgerüsts im Vergleich zur Stammverbindung Perylen.^[13] Insbesondere die mittleren Längen der C(2)–C(3)- und der C(8)–C(9)-Bindung (jeweils 1.341 Å) sowie der C(4)–C(10')-Bindung (1.421 Å) sind wesentlich kürzer als im Perylen (1.40 bzw. 1.48 Å). Eine ähnlich starke Verkürzung dieser Bindungen wurde vor kurzem im Perylen-Dianion (1.37 bzw. 1.43 Å)^[14] sowie in den bereits erwähnten Hydroxyperylenchinonen gefunden.^[15]

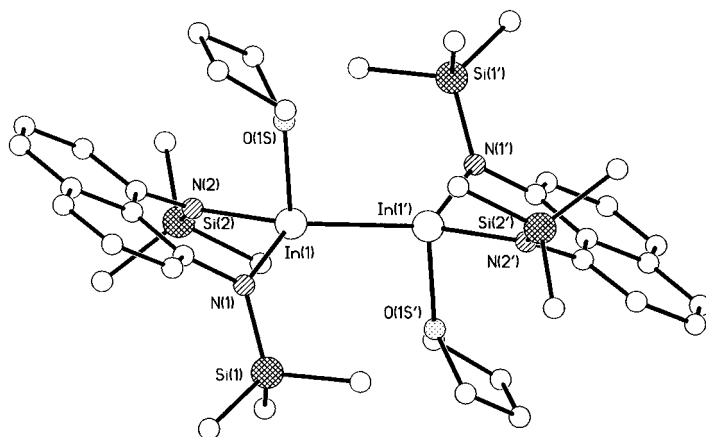


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In(1)–In(1') 2.7237(6), In(1)–N(1) 2.085(3), In(1)–N(2) 2.089(3), In(1)–O(1S) 2.283(3), Si(1)–N(1) 1.722(4), Si(2)–N(2) 1.725(3); N(1)–In(1)–N(2) 90.91(13), N(1)–In(1)–O(1S) 96.75(13), N(2)–In(1)–O(1S) 93.17(12), N(1)–In(1)–In(1') 127.96(10), N(2)–In(1)–In(1') 134.45(9), C(1)–N(1)–Si(1) 125.5(3), C(1)–N(1)–In(1) 114.1(3), Si(1)–N(1)–In(1) 117.9, C(7)–N(2)–Si(2) 122.2(3), C(7)–N(2)–In(1) 114.6(3), Si(2)–N(2)–In(1) 123.1(2).

charakterisiert wurde. Die gezielte thermische Zersetzung von **4** in 1,4-Dioxan bei 90 °C führte unter Abscheidung von elementarem Thallium zu einem Farbumschlag von Hellorange nach Tiefgrün. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch ¹H-NMR-Spektroskopie ergab, daß eine sehr selektiv verlaufende Umwandlung von **4** zum Diaminonaphthalin **1** und einem bisher unbekannten Produkt **5a** im Verhältnis von 1:1 stattfindet. Nach vollständiger Umsetzung und Aufarbei-

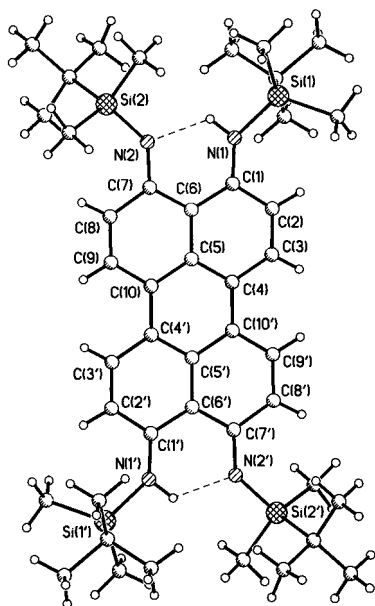


Abb. 2. Struktur eines der beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Moleküle von **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für dieses Molekül [Werte für das zweite Molekül in Klammern]: Si(1)–N(1) 1.748(3) [1.740(3)], Si(2)–N(2) 1.734(3) [1.738(3)], N(2)–C(7) 1.330(4) [1.326(4)], N(1)–C(1) 1.334(5) [1.332(4)], C(1)–C(2) 1.428(5) [1.430(5)], C(7)–C(8) 1.435(5) [1.436(5)], C(1)–C(6) 1.436(5) [1.439(5)], C(6)–C(7) 1.436(5) [1.433(5)], C(2)–C(3) 1.342(5) [1.337(5)], C(8)–C(9) 1.343(5) [1.339(5)], C(3)–C(4) 1.415(5) [1.420(5)], C(9)–C(10) 1.421(5) [1.426(5)], C(5)–C(10) 1.420(5) [1.426(5)], C(4)–C(5) 1.418(5) [1.410(5)], C(5)–C(6) 1.440(5) [1.441(5)]; Mittelwert für N–H 0.98, N...H 1.86.

Die Kristallstrukturen einer großen Zahl von Perylenbis(carboximiden) wurden bestimmt, um den Zusammenhang zwischen Molekülpackung und Farbe in diesen als Pigmente eingesetzten Verbindungen zu untersuchen.^[16] In den meisten Fällen findet man stapelförmige Anordnungen der Perylenringe (mit Abständen zwischen den Ebenen der parallel ausgerichteten Ringgerüste zwischen 3.345 und 3.476 Å), sofern sperrige Substituenten dies nicht verhindern.^[17] In den Kristallstrukturen der silylierten 4,9-Diaminoperylen-3,10-chinondiimine tritt dagegen keine Ringstapelung auf. Statt dessen gibt es im *tert*-Butyldimethylsilyl-Derivat **5b** enge Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen und den aromatischen Ringen, wobei benachbarte Moleküle fast senkrecht zueinander ausgerichtet sind, während in der Kristallstruktur von **5a** die aromatischen Ringsysteme in einem „Fischgräten-Muster“ angeordnet sind. (Abb. 3).

Die hohe Selektivität, mit der **5a** aus **4** gebildet wird, und das exakte molare 1:1-Verhältnis von Perylen und Diaminonaphthalin wirft die Frage nach dem Mechanismus der Kupplungsreaktion auf (Schema 3). In Untersuchungen des Reaktionsverlaufs durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnten keine Intermediate nachgewiesen werden, und eine vorläufige kinetische Studie ergab ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich der Thalliumverbindung **4**. Die Entmetallierung von **4** könnte entweder direkt zu Diradikalen führen^[18] oder über einen Disproportionierungsschritt (ähnlich der Reaktion mit InCl), eine anschließende Entmetallierung und die Kupplung der beiden Naphthalineinheiten (möglicherweise in einem konzertierten Schritt) verlaufen.

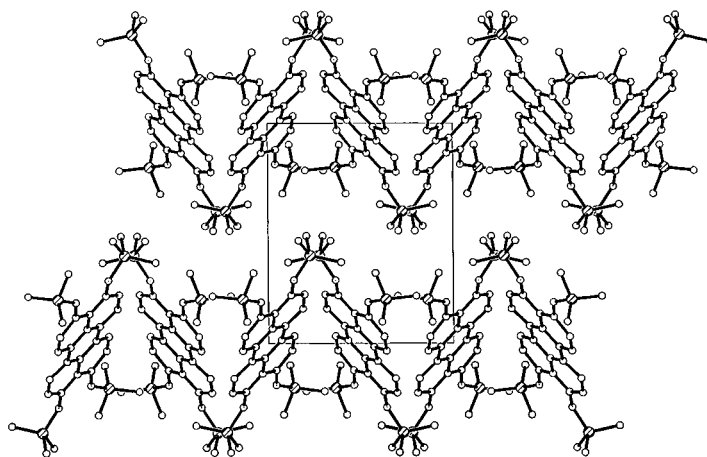
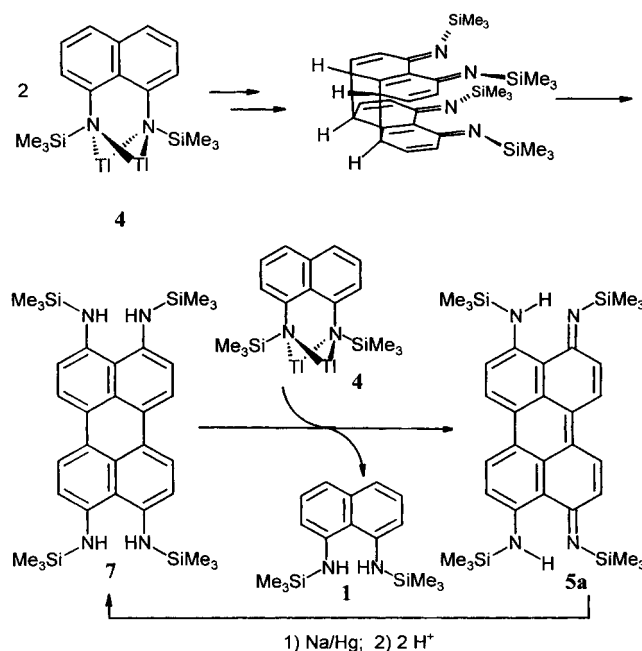


Abb. 3. Packung der Moleküle von **5a** im Kristall („Fischgräten-Anordnung“).



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der Perylene aus den in situ gebildeten Thalliumamiden.

Durch eine H-Verschiebung und die Aromatisierung des Ringsystems wird das Tetraaminoperylen **7** gebildet, das ein starkes Reduktionsmittel ist und auch gezielt durch Reduktion mit Na/Hg und anschließende Protonierung aus **5a** hergestellt werden kann. Das Tetraaminoperylen **7** reagiert mit einem weiteren Moläquivalent des Thalliumamids **4** unter Bildung von **5a** und der Ausgangsverbindung **1**. Der letzte Schritt, der auch direkt durch die Reaktion von **7** mit **4** belegt wurde, ist für die erhaltene Produktverteilung von **5a** und **1** im Verhältnis 1:1 verantwortlich.

Basierend auf den Untersuchungen zur Bildung von **5a** und **5b** wurde eine Eintopfsynthese für Perylene entwickelt, die von silylierten Aminen wie **1** ausgeht. Durch In-situ-Lithiierung, Metallaustausch und anschließende Thermolyse werden die Farbstoffe in guten Ausbeuten erhalten (50–52 %, bezogen auf die Diaminonaphthalin-Ausgangsverbindung, wobei die theoretische Ausbeute 66 % beträgt). Es verbleiben

keine im ppb-Bereich nachweisbaren Spuren von Thallium in der Reaktionslösung, wie durch Atomemissionsspektroskopie nachgewiesen wurde. Das abgeschiedene Thallium kann wiederaufgearbeitet und als TlCl in nachfolgenden Reaktionen eingesetzt werden.

Wir haben gezeigt, daß das Redoxverhalten der Amide der schweren Elemente der 13. Gruppe zwischen Metall-Metall-Disproportionierung – wie im Fall der Indiumverbindung – und der Oxidation des Liganden – wie bei den Thalliumamiden – variieren kann. Wählt man bei letzteren ein geeignetes Ligandensystem, so läßt sich dieser Reaktionstyp zu einer präparativ wertvollen Synthesemethode der Organischen Chemie weiterentwickeln.

Experimentelles

3: Festes InCl (853 mg, 5.68 mmol) wurde unter Rühren zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von $[\text{Li}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2](\text{thf})_4]$ **2** (1.71 g, 2.83 mmol) in thf (30 mL) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde weitere 18 h gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Toluol (30 mL) extrahiert. Nach Abtrennung von LiCl und metallischem Indium durch Zentrifugieren^[20] wurde das Zentrifugat zur Trockene eingengt, der Rückstand in thf (30 mL) aufgelöst und die Lösung bei 0°C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage fiel Verbindung **3** als tiefgelber kristalliner Feststoff an (1.24 g, 90 %, Schmp. 83°C (Zers.)).

4: Festes TlCl (959 mg, 4.00 mmol) wurde unter Rühren zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von $[\text{Li}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2](\text{thf})_4]$ (1.21 g, 2.00 mmol) in thf (30 mL) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde weitere 16 h gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Toluol (40 mL) extrahiert. Nach Abtrennung von LiCl durch Zentrifugieren^[20] wurde das orangefarbene Zentrifugat auf 20 mL eingengt und bei -35°C aufbewahrt. Verbindung **4** fiel innerhalb weniger Tage als orangefarbener mikrokristalliner Feststoff an (380 mg, 27 %).

5a,b: Festes TlCl (1.19 g, 4.98 mmol) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von $[\text{Li}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiRMe}_2)_2](\text{thf})_4]$ ($\text{R} = \text{Me}$, **5a**; 2.49 mmol) in 1,4-Dioxan (40 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 17 h bei 90°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Toluol (75 mL) extrahiert und LiCl sowie Thallium durch Zentrifugieren abgetrennt. Die tiefgrüne Lösung wurde auf 40 mL eingengt und bei -35°C 24 h aufbewahrt. Die Verbindungen **5a** und **5b** kristallisierten als schwarz-grüne, an der Oberfläche violett schimmernde Nadeln (**5a**: 373 mg, 50 %, Schmp. 212°C ; **5b**: 497 mg, 52 %, Schmp. 252°C).

7: Eine Lösung von **5a** (300 mg, 0.50 mmol) in thf (35 mL) wurde bei Raumtemperatur über Na/Hg (1.00 mmol Na) 24 h gerührt. Nach Abtrennen des Quecksilbers wurde eine Lösung von HNEt_3Cl (138 mg, 1.00 mmol) in thf (15 mL) zur tiefblauen Reaktionslösung bei -55°C getropft und anschließend bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Toluol (75 mL) extrahiert, NaCl durch Zentrifugieren entfernt und die tiefrote Lösung auf 15 mL eingengt und bei -35°C 24 h aufbewahrt. Verbindung **7** wurde als Zinnober-farbener Feststoff erhalten (123 mg, 41 %).

Eingegangen am 20. Februar 1998 [Z11503]

Stichwörter: Farbstoffe • Indium • Niedervalente Verbindungen • Redoxchemie • Thallium

- [1] a) *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**; b) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
[2] a) C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5024; b) K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 167; c) W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 64. d) M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2625.

- [3] a) K. W. Hellmann, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 2515; b) K. W. Hellmann, L. H. Gade, R. Fleischer, D. Stalke, *ibid.* **1997**, 527; c) K. W. Hellmann, L. H. Gade, R. Fleischer, T. Kottke, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1801.
[4] a) K. W. Hellmann, L. H. Gade, A. Steiner, D. Stalke, F. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 160; b) S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *ibid.* **1994**, 106, 721 bzw. **1994**, 33, 681; c) W. Uhl, *ibid.* **1993**, 105, 1449 bzw. **1993**, 32, 1386.
[5] a) E. Steckhan in *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), 3. Aufl., Dekker, New York, **1991**, S. 581; b) M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2550; c) R. L. Hand, R. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 850.
[6] K. W. Hellmann, C. H. Galka, L. H. Gade, A. Steiner, D. S. Wright, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1998**, 549.
[7] Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{In}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4$, $M_r = 974.95$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.3086(14)$, $b = 18.402(2)$, $c = 12.7880(14)$ Å, $\beta = 105.661(10)^{\circ}$, $V = 2335.8(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.386$ g cm⁻³, $F(000) = 1004$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.125$ mm⁻¹, $T = 298(2)$ K. Gelbe Kristalle ($0.20 \times 0.24 \times 0.36$ mm³) in Lindemann-Kapillaren unter Argon. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen F^2 für 4109 absorptionskorrigierte Reflexe (min./max. Transmission = $0.883/0.691$). Insgesamt 5171 gemessene Reflexe ($1.99^{\circ} \leq \theta \leq 24.99^{\circ}$), $R_{\text{int}} = 0.0264$. Anisotrope Verfeinerung für alle Nicht-Wasserstoffatome. Die asymmetrische Einheit wird von der Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls gebildet. Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und mit zugewiesenen, isotropen, thermischen Parametern von $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (CH_2 , aromatische CH) und $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (CH_3 ; benachbarte C-Atome) verfeinert. $R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.0587$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0737$, $wR_2 = 0.0680$ (alle Reflexe), $\text{GOF}(F^2) = 0.995$ für 490 Parameter.^[10b] Programme siehe Lit. [19].
[8] Kürzere kovalente In-In-Bindungen in einem Molekül wurden in der Verbindung $[\text{In}(\text{In}(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2)_3]$ gefunden: P. J. Brothers, K. Hübler, U. Hübler, B. C. Noll, M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2355. Auch im ternären Oxid $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ mit linearen In_3^{3+} - und In_8^{8+} -Ionen wurden kürzere In-In-Abstände gefunden (2.624–2.689 Å).
[9] In den identischen, in Pentan aufgenommenen Absorptionsspektren von **5a** und **5b** werden zwei intensive Banden im sichtbaren Bereich erhalten, die einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 635$ nm, $\lg \epsilon = 4.3$, Progressionsbande bei 1310 cm⁻¹) und einem von den N-Substituenten herrührenden $n\text{-}\pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 444$ nm, $\lg \epsilon = 4.7$) zugeordnet werden.
[10] a) Kristallstrukturdaten von „ $(\text{Me}_3\text{SiN})_4$ -Perylen“ **5a**: $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}_4$, $M_r = 599.09$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.727(17)$, $b = 10.587(10)$, $c = 12.885(10)$ Å, $\beta = 111.32(7)^{\circ}$, $V = 1744(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141$ g cm⁻³, $F(000) = 644$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.197$ mm⁻¹, $T = 293(2)$ K. Alle untersuchten Kristalle beugten nur schwach. Schwarz-grüne Kristalle ($0.72 \times 0.44 \times 0.32$ mm³) in Lindemann-Kapillaren unter Argon. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen F^2 für 1198 unabhängige Reflexe. Insgesamt 2189 mit einem Siemens-P4-Diffraktometer gemessene Reflexe ($1.59 \leq \theta \leq 18.00^{\circ}$, $R_{\text{int}} = 0.1955$). Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome, gleiche Bindungslängen für chemisch äquivalente Bindungen. Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und mit zugewiesenen, isotropen, thermischen Parametern von $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (CH_3) oder $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (aromatische CH) verfeinert. Fehlordnung des Amino-H-Atoms über zwei Positionen gleicher Besetzung, isotroper thermischer Parameter von 0.10 Å². $R_1 = 0.1063$, $wR_2 = 0.2020$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.2421$, $wR_2 = 0.3195$ (alle Reflexe), $\text{GOF}(F^2) = 1.053$ für 181 Parameter. Programme: Lit. [19]. – Kristallstrukturdaten von „ $(\text{rBuMe}_2\text{SiN})_4$ -Perylen“ **5b**: $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{Si}_4$, $M_r = 767.40$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.034(2)$, $b = 13.852(2)$, $c = 15.485(2)$ Å, $\alpha = 84.411(8)$, $\beta = 79.200(10)$, $\gamma = 80.047(9)^{\circ}$, $V = 2284.5(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.116$ g cm⁻³, $F(000) = 836$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.164$ mm⁻¹, $T = 198(2)$ K. Schwarz-grüne Kristalle ($0.60 \times 0.50 \times 0.34$ mm³) in Lindemann-Kapillaren unter Argon. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen F^2 für 8055 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe (max./min. Transmission = $0.954/0.532$). 16109 mit einem Siemens-P4-Diffraktometer gemessene Reflexe ($1.34 \leq \theta \leq 25.00^{\circ}$, $R_{\text{int}} = 0.0591$). Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die asymmetrische Einheit

besteht aus den Hälften zweier unabhängiger Moleküle, die jeweils exakt zentrosymmetrisch sind. Fehlordnung der beiden Amino-H-Atome über vier Positionen mit gleicher Besetzung und gleichem isotropen thermischen Parameter von 0.04 \AA^2 . Die übrigen H-Atome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und mit zugewiesenen, isotropen, thermischen Parametern von $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (des benachbarten C-Atoms für CH_2 und aromatische CH) und $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (für CH_3) verfeinert. $R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1525$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.1228$, $wR_2 = 0.1858$ (alle Reflexe), $\text{GOF}(F^2) = 0.981$ für 490 Parameter. Programme: Lit. [19]. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101183“ 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).

- [11] A. Zinke, W. Hirsch, E. Brozek, *Monatsh. Chem.* **1929**, 51, 205.
 [12] a) J. W. Lown, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 99; b) M. Wainright, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 351.
 [13] C. Näther, Dissertation, Universität Frankfurt, **1994**, zit. in Lit. [14].
 [14] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3870.
 [15] W.-S. Chen, Y.-T. Chen, X.-Y. Wan, E. Friedrichs, H. Puff, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1880.
 [16] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994.
 [17] E. Hädicke, F. Graser, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 189.
 [18] Alle Versuche, Diradikal-Intermediate durch Thermolyse in einem ESR-Rohr und anschließende Schockkühlung mit flüssigem N_2 nachzuweisen, waren erfolglos. Der Einsatz von „Spin-Trapping“-Reagentien wurde durch die hohe Reaktivität von **4** verhindert, das mit diesen bereits vor der Thermolyse unspezifisch reagierte. Versuche, Radikal-Intermediate NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Feldstärken und Temperaturen durch den Chemically-induced-dynamic-nuclear-polarization (CIDNP)-Effekt nachzuweisen, schlugen fehl. Dies spricht somit entweder für die Abwesenheit freier Radikale bei der Kupplung oder für ihre extreme Kurzlebigkeit.
 [19] SHELXTL 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), USA, **1994**.
 [20] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, 31 (5), 70.

TeS_2^- -Radikalanionen in $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2^{**}$

Arno Pfitzner,* Frank Baumann und Wolfgang Kaim*

Professor W. H. E. Schwarz zum 60. Geburtstag gewidmet

Kupfer(I)-halogenide haben sich in jüngster Zeit als „feste Lösungsmittel“ für Moleküle von Elementen der 15. und 16. Gruppe bewährt. So konnten neutrale und niedrig geladene Phosphorpolymere z. B. in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}^{[1]}$ bzw. $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}^{[2]}$ nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden. In

Verbindungen der Kupfer(I)-halogenide mit Selen und Tellur liegen neutrale, homoatomare Ketten vor, z. B. $[\text{Te}]_{\infty}^{[3]}$ in CuClTe_2 ,^[3] oder sechsgliedrige Ringe, z. B. in CuISe_3 .^[4] In der Kupfer(I)-halogenidmatrix lassen sich auch heteroatomare Chalkogenketten herstellen, die alternierend Selen und Tellur ($[\text{SeTe}]_{\infty}^{[5]}$) oder Schwefel und Tellur ($[\text{STe}]_{\infty}^{[6]}$) enthalten. In $\text{CuISe}_{1.93}\text{Te}_{1.07}$ wurden erstmals tellurreiche sechsgliedrige Ringe $\text{Se}_{6-x}\text{Te}_x$ mit $x \leq 3$ im Festkörper nachgewiesen.^[7] Beim Abbau der neutralen Chalkogenketten $[\text{STe}]_{\infty}$ wurde mit $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ das erste Beispiel für ein Kupferchalkogenidhalogenid mit komplexen Thiotellurat(IV)-Ionen erhalten.^[8] Wie auch $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ^[9] kann man diese Verbindung als Komposit-Verbindung aus Kupfer(I)-iodid und einem Kupferthiometallat auffassen.

Hier berichten wir über die Synthese und die Kristallstruktur von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ **1** sowie über ESR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Verbindung. In ihr konnten erstmals TeS_2^- -Radikalanionen neben bisher ebenfalls unbekannten Polychalkogenidionen TeS_2^- nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden. **1** kristallisiert in glänzenden, schwarzen, sehr dünnen quadratischen oder rechteckigen Plättchen. Im Auflicht läßt sich aufgrund des charakteristischen Reflexionsverhaltens die Tendenz zur Zwillingsbildung direkt erkennen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten einer solchen Platte lassen den ausgeprägt zweidimensionalen Aufbau des Feststoffs erkennen. Die Dicken der Schichten liegen deutlich unter $1 \mu\text{m}$ (Abb. 1). Dennoch konnte die Struktur durch eine Einkri-

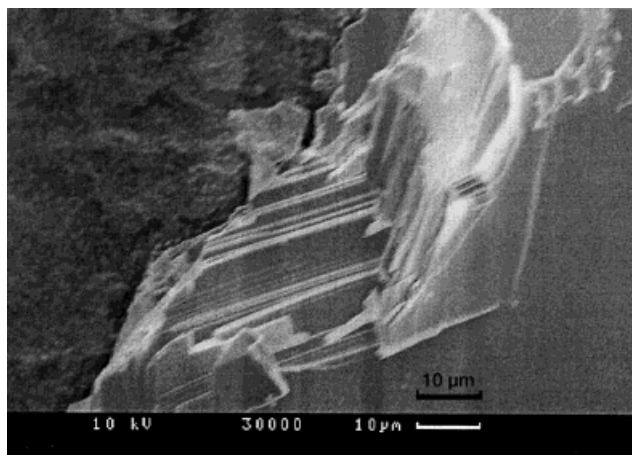


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung 1200fach) der Bruchkante einer Kristallplatte von **1**. Die Dicke der Schichten beträgt deutlich weniger als $1 \mu\text{m}$.

stallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[10] Der dreidimensionale Aufbau von **1** ist in Abbildung 2a dargestellt. Zur Verdeutlichung des Schichtcharakters sind die Kupferatome Cu_4 , deren Positionen zwischen den Schichten statistisch zu 20% besetzt sind, nicht dargestellt. Die entlang [001] gestapelten Schichten bestehen aus tetraedrisch koordinierten Kupferatomen. Die Koordinationspolyeder sind $[\text{CuBr}_2\text{S}_2]$ für Cu_1 und Cu_2 sowie $[\text{CuS}_4]$ für Cu_3 . Die Cu-S-Abstände für diese Atome betragen 2.288 und die Cu-Br-Abstände 2.512 Å. Dabei sind die $[\text{CuS}_4]$ -Polyeder in der Mitte der Schichten und die $[\text{CuBr}_2\text{S}_2]$ -Polyeder am oberen und unteren Rand der

[*] Dr. A. Pfitzner
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
 D-57068 Siegen
 Fax: (+49) 271-740-2555
 E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.de
 Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. F. Baumann
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
 Fax: (+49) 711-685-4165
 E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de
 [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Deiseroth danken wir für die großzügige Unterstützung.