

Reaktor (Volumen ca. 4 L) befinden sich bei einem Druck von 0.2 mbar bei Raumtemperatur etwa 2×10^{19} Methanolmoleküle (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 Umsatzfrequenz als Zahl der umgesetzten Moleküle pro Zeiteinheit und pro aktivem Zentrum erhält man eine Umsatzfrequenz vom 0.3 Methanolmolekülen pro Sekunde und pro Kupferoberflächenatom. Dies ist eine untere Grenze für die Umsatzfrequenz, da nicht jedes Oberflächenatom aktiv ist und morphologische Änderungen der Oberfläche 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 Katalysatortemperatur 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 Suboxidphase 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. Steffensen, 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, 15390–15404.
- [44] J. Urban, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 101–108.

Ligandenoxidation statt Redoxdisproportionierung: Thallium(I)-induzierte Synthese von 4,9-Diaminoperylen-3,10-chinondiiminen**

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

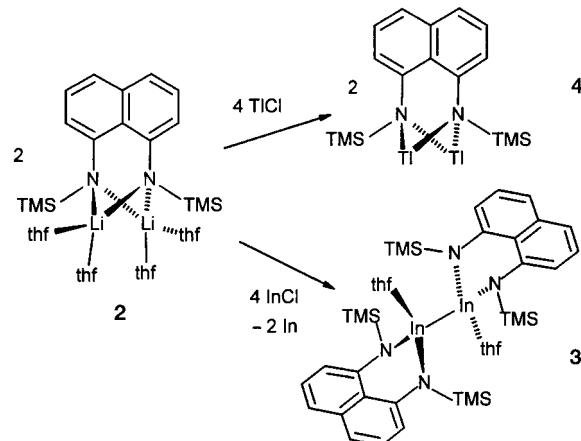
Für Thallium(I)-Amide und verwandte Amide niedervalenter Hauptgruppenmetalle ist im Festkörper in der Regel die Aggregation über schwach attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen charakteristisch,[1–3] wohingegen ihr Verhalten in Lösung durch Redoxdisproportionierungen bestimmt wird.[4] Dadurch entstehen entweder gemischvalente 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 Austauschdienst und vom British Council (ARC-Projekt von L.H.G. und M.McP.) gefördert.

Das Ziel unserer Arbeiten war eine genauere Untersuchung dieser Entmetallierungen durch Verwendung von Liganden, die Radikal-Intermediate mit größerer Stabilität und damit erhöhte 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 Ligand ausgewählt.

Die Ausgangsverbindung war 1,8-Bis(trimethylsilylaminino)-naphthalin **1**, das leicht in das entsprechende Lithiumamid $[\text{Li}_2\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\}(\text{thf})_4]$ **2** überführbar ist.^[6] Der Metallaustausch von **2** mit InCl in thf führte zu sofortiger Redoxdisproportionierung der Indium(I)-Verbindung unter Bildung des zweikernigen In^{II}–In^{II}-Komplexes $[\text{In}\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\}(\text{thf})_2]$ ₂ **3** (Schema 1). Während dessen Zusammensetzung und



Schema 1. Synthese des Indium(II)-amids($\text{In}-\text{In}$) **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 belegt 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 Metallatome befinden sich weit außerhalb der Ringebenen des aromatischen Ligandengerüsts (vertikaler Abstand 0.984 Å), wobei die N-gebundenen SiMe₃-Gruppen in die entgegengesetzte Richtung zeigen, was die für Amidokomplexe typische trigonal-planare Konfiguration der Donorzentren ermöglicht. Die Koordinationsgeometrie an den Indiumzentren 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.

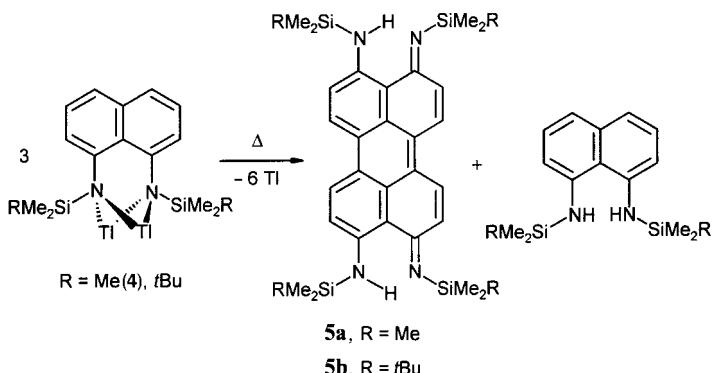
Im Unterschied zur sofortigen Disproportionierung der In^I-Verbindung während des Metallaustauschs wurde bei der entsprechenden Reaktion von **2** mit TICl ausschließlich die einwertige Zielverbindung $[\text{Tl}_2\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\}]$ **4** erhalten, die als mikrokristalliner, orangefarbener Feststoff isoliert und durch eine Elementaranalyse sowie NMR-Spektroskopie

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

- 3:** ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.44$ (s, 36 H, Si(CH₃)₃), 0.88 (m, 8 H, CH₂CH₂O), 3.39 (m, 8 H, CH₂CH₂O), 6.95 (dd, 4 H, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, $J_{H,H} = 1.2$ Hz, C₁₀H₆), 7.16–7.27 (m, 8 H, C₁₀H₆); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 4.4$ (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): $\delta = -0.8$.
- 4:** ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 6.74 (dd, 2 H, $J_{H,H} = 6.4$ Hz, $J_{H,H} = 2.8$ Hz, C₁₀H₆), 7.33–7.38 (m, 4 H, C₁₀H₆); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.6$ (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): $\delta = -7.9$.
- 5a:** ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.48$ (s, 36 H, Si(CH₃)₃), 7.19 (d, 4 H, $J_{H,H} = 9.7$ Hz, C₂₀H₈), 8.13 (d, 4 H, C₂₀H₈), 14.13 (s, 2 H, NH); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (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 (C_6D_6): $\delta = -0.9$.
- 5b:** ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.41$ (s, 24 H, Si(CH₃)₂), 1.00 (s, 36 H, Si(C(CH₃)₃), 7.21 (d, 4 H, $J_{H,H} = 9.8$ Hz, C₂₀H₈), 8.38 (d, 4 H, C₂₀H₈), 13.42 (s, 2 H, NH); ¹³C{¹H}-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -2.1$ (Si(CH₃)₂), 19.2 (Si(C(CH₃)₃), 26.9 (Si(C(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 (C_6D_6): $\delta = 4.9$.
- 6:** ¹H-NMR ([D₆]DMSO)^[b]: $\delta = 7.16$ (d, 4 H, $J_{H,H} = 9.8$ Hz, C₂₀H₈), 8.47 (d, 4 H, C₂₀H₈), 8.65 (br.s, 6 H, NH/NH₂); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 105.7$ (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 (C_6D_6): $\delta = 0.22$ (s, 36 H, Si(CH₃)₃), 5.43 (br.s, 4 H, NH), 6.72 (d, 4 H, $J_{H,H} = 9.2$ Hz, C₂₀H₈), 7.88 (d, 4 H, 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 SiBuMe₂-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 nichtsubstituierten 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]

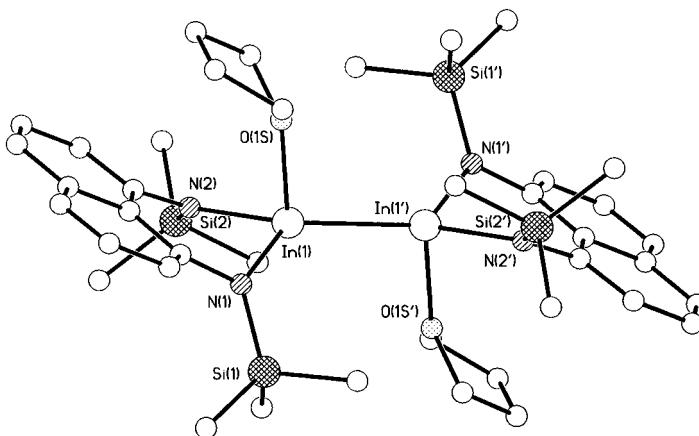


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In(1)-In(1') 2.7237(6), In(1)-N(1) 2.085(3), In(1)-N(2) 2.089(3), In(1)-O(1S) 2.283(3), Si(1)-N(1) 1.722(4), Si(2)-N(2) 1.725(3); N(1)-In(1)-N(2) 90.91(13), N(1)-In(1)-O(1S) 96.75(13), N(2)-In(1)-O(1S) 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 Hell-orange 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-

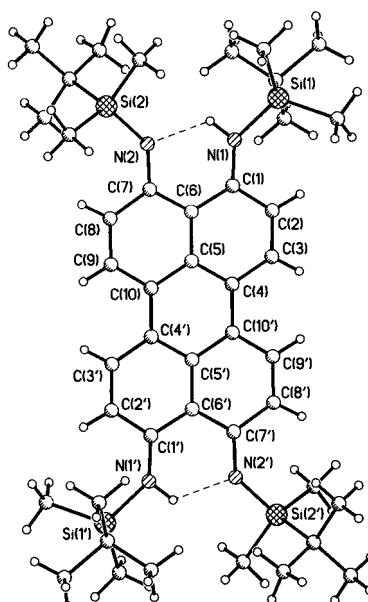


Abb. 2. Struktur eines der beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Moleküle von **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für dieses Molekül [Werte für das zweite Molekül in Klammern]: Si(1)-N(1) 1.748(3) [1.740(3)], Si(2)-N(2) 1.734(3) [1.738(3)], N(2)-C(7) 1.330(4) [1.326(4)], N(1)-C(1) 1.334(5) [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(carboximidinen) 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.

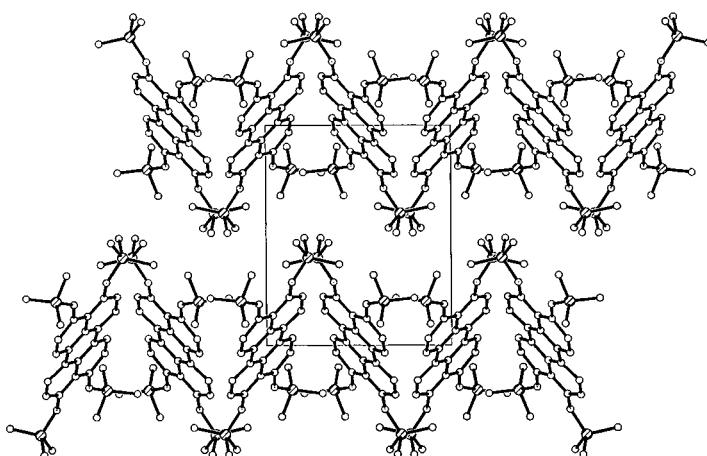
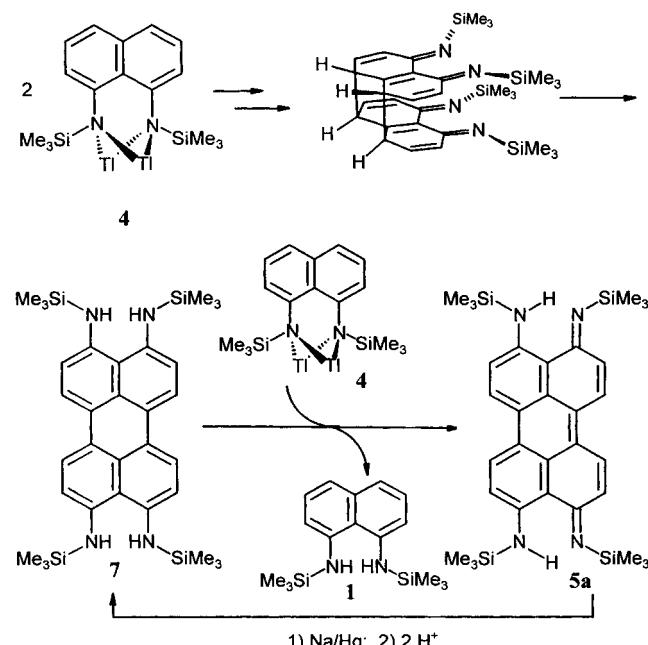


Abb. 3. Packung der Moleküle von **5a** im Kristall („Fischgräten-Anordnung“).



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-Lithierung, 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 Ligandsystem, 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 eingeengt, 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 eingeengt 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 $[\text{Li}_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiRMe}_2)_2](\text{thf})_4$ (R = Me, *t*Bu; 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 eingeengt 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 HNEt₃Cl (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 eingeengt 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. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [2] a) C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5024; b) K. W. Klinkhamer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 167; c) W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhamer, 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. Klinkhamer, 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, *Chem. Commun.* **1998**, 549.
- [7] Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{In}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4$, $M_r = 974.95$, 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, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.386 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1004$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 1.125 \text{ mm}^{-1}$, $T = 298(2)$ 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 $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (CH₂, aromatische CH) und $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (CH₃; 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 $[\text{In}_2\text{In}(2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]_3$ gefunden: P. J. Brothers, K. Hübler, U. Hübler, B. C. Noll, M. Oلمstead, 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_5^{7+} - und In_6^{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 Bänder im sichtbaren Bereich erhalten, die einem $\pi-\pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 635$ nm, $\lg\epsilon = 4.3$, Progressionsbande bei 1310 cm^{-1}) und einem von den N-Substituenten herrührenden $n-\pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 444$ nm, $\lg\epsilon = 4.7$) zugeordnet werden.
- [10] a) Kristallstrukturdaten von „(Me_3SiN)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, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 644$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.197 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2)$ 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 $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (CH₃) 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 \AA^2 , $R_1 = 0.1063$, $wR_2 = 0.2020$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.2421$, $wR_2 = 0.3195$ (alle Reflexe), $\text{GOF}(F^2) = 1.053$ für 181 Parameter. Programme: Lit. [19]. – Kristallstrukturdaten von „($i\text{BuMe}_2\text{SiN}$)₄-Perylen“ **5b**: $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{Si}_4$, $M_r = 767.40$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 11.034(2)$, $b = 13.852(2)$, $c = 15.485(2)$ Å, $\alpha = 84.411(8)^{\circ}$, $\beta = 79.200(10)^{\circ}$, $\gamma = 80.047(9)^{\circ}$, $V = 2284.5(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.116 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 836$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.164 \text{ mm}^{-1}$, $T = 198(2)$ 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 CH₂ und aromatische CH) und $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (für CH₃) verfeinert. $R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1525$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.1228$, $wR_2 = 0.1858$ (alle Reflexe), GOF(F^2) = 0.981 für 490 Parameter. Programme: Lit. [19]. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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 N₂ 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] SHELLXTL 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), USA, **1994**.
- [20] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, 31 (5), 70.

Verbindungen der Kupfer(i)-halogenide mit Selen und Tellur liegen neutrale, homoatomare Ketten vor, z.B. [Te]^\cdot in CuClTe₂^[3] oder sechsgliedrige Ringe, z.B. in CuISe₃^[4]. In der Kupfer(i)-halogenidmatrix lassen sich auch heteroatomare Chalkogenketten herstellen, die alternierend Selen und Tellur ([SeTe]^\cdot ^[5]) oder Schwefel und Tellur ([STe]^\cdot ^[6]) enthalten. In CuISe_{1.93}Te_{1.07} wurden erstmals tellurreiche sechsgliedrige Ringe Se_{6-x}Te_x mit $x \leq 3$ im Festkörper nachgewiesen.^[7] Beim Abbau der neutralen Chalkogenketten [STe]^\cdot wurde mit (CuI)₃Cu₂TeS₃ das erste Beispiel für ein Kupferchalkogenidhalogenid mit komplexen Thiotellurat(iv)-Ionen erhalten.^[8] Wie auch (CuI)₂Cu₃SbS₃^[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 CuBrCu_{1.2}TeS₂ **1** sowie über ESR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Verbindung. In ihr konnten erstmals TeS₂^{·-}-Radikalionen neben bisher ebenfalls unbekannten Polychalkogenidionen TeS₂²⁻ 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 μm (Abb. 1). Dennoch konnte die Struktur durch eine Einkri-

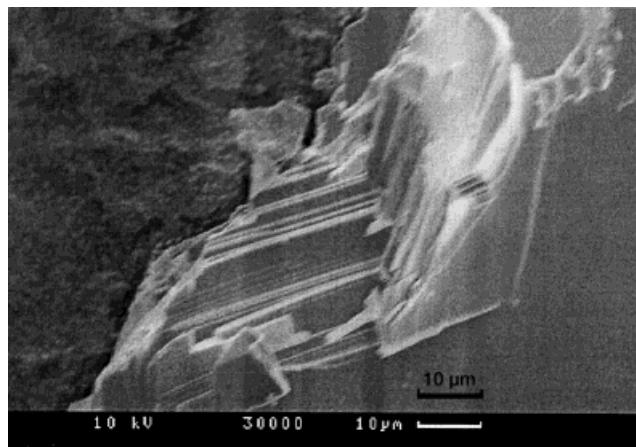


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung 1200fach) der Bruchkante einer Kristallplatte von **1**. Die Dicke der Schichten beträgt deutlich weniger als 1 μm.

TeS₂^{·-}-Radikalionen in CuBrCu_{1.2}TeS₂**

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 (CuI)₃P₁₂^[1] bzw. (CuBr)₁₀Cu₂P₂₀^[2] nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden. In

[*] 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.

stallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[10] Der dreidimensionale Aufbau von **1** ist in Abbildung 2a dargestellt. Zur Verdeutlichung des Schichtcharakters sind die Kupferatome Cu4, 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 [CuBr₂S₂] für Cu1 und Cu2 sowie [CuS₄] für Cu3. Die Cu-S-Abstände für diese Atome betragen 2.288 und die Cu-Br-Abstände 2.512 Å. Dabei sind die [CuS₄]-Polyeder in der Mitte der Schichten und die [CuBr₂S₂]-Polyeder am oberen und unteren Rand der