

- [1] a) M. Tremolière, J. B. Bieth, *Phytochemistry* **1983**, 23, 501; b) A. Rompel, H. Fischer, K. Büldt-Karentzopoulos, D. Meiwes, F. Zippel, H.-F. Nolting, C. Hermes, B. Krebs, H. Witzel, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 59, 715; c) B. Krebs in *Bioinorganic Chemistry: An Inorganic Perspective of Life* (Hrsg.: D. P. Kessissoglou), Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**, S. 371–384; c) Eiken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, *FEBS Lett.* **1998**, 436, 293–299.
- [2] a) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563–2605; b) A. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1247, 1–11.
- [3] a) L. M. Sayre, D. V. Nadkarni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3157–3158; b) M. Maumy, P. Capdevielle, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 113, 159–166.
- [4] Siehe z. B.: a) G. Speier, *J. Mol. Catal.* **1986**, 37, 259–267; b) J.-P. Chyn, F. L. Urbach, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 189, 157–163; c) J. Balia, T. Kiss, R. F. Jameson, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 58–62; d) M. M. Rogic, M. D. Swerdloff, T. R. Demmin in *Copper Coordination Chemistry: Biochemical & Inorganic Perspectives* (Hrsg.: K. D. Karlin, J. Zubieta), Adenine Press, New York, **1983**, S. 259–279; e) F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, H.-F. Nolting, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1996**, 353, 3409–3419; f) E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, P. Faleschini, G. Tabbi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 553–562; g) M. Kadera, H. Shimakoshi, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, *Chem. Lett.* **1998**, 441–442; h) M. Réglier, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1752–1755.
- [5] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237.
- [6] N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8833–8839.
- [7] a) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9785–9786; b) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, 271, 1397–1400; c) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11555–11574.
- [8] Die Umsetzung von THF-Lösungen von $[(\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}}))_2(\mu\text{-O})_2](\text{SbF}_6)_2$ (ca. 0.07 mm) (O_2 mit N_2 entfernt) mit 1.5, 1.0 oder 0.5 Äquivalenten (pro Dikupferkomplex) dbcat bei -71°C und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur lieferte $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{dbsq})]\text{SbF}_6$ neben nicht identifizierten Kupfer(II)-Produkten in Ausbeuten, die stöchiometrisch mit der Menge des eingesetzten dbcat in Einklang sind, wie die Intensität der Absorptionsbande bei 454 nm (ϵ 1300 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zeigt. **2** (<5%) wurde nach Entfernen des Lösungsmittels und einer ^1H -NMR-Analyse des mit Et_2O extrahierten Rückstands nur in Spuren nachgewiesen (selbst wenn nur 0.5 Äquivalente dbcat pro Dikupferkomplex zugegeben wurden).
- [9] a) J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3167–3171; b) J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1903–1907; c) C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3409–3415; d) A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, L. C. Brunel, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 589–592; e) M. Ruf, B. C. Noll, M. D. Groner, G. T. Yee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4860–4865.
- [10] Erste Meßdaten zur magnetischen Suszeptibilität (die freundlicherweise von Prof. J. Miller und J. Manson, University of Utah, zur Verfügung gestellt wurden) von einer pulverisierten Probe von $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{dbsq})]\text{SbF}_6$ (4.2–350 K, SQUID-Magnetometer) ließen sich nicht vernünftig interpretieren; sie ergaben einen anomal hohen μ_{eff} -Wert von ca. 3.6 μ_{B} bei 300 K (2.8 μ_{B} bei 5 K). Es scheinen intermolekulare magnetische Wechselwirkungen bei dieser Probe wirksam zu sein, doch sind zur vollständigen Analyse des Systems weitere Experimente erforderlich.
- [11] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) M. V. Baker, L. D. Field, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2872–2876; c) W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Waveland, Prospect Heights, IL, **1970**, S. 369–374.
- [12] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{Cl}_4\text{sq})]\text{ClO}_4$: $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_5\text{CuN}_3\text{O}_6$, $M_r = 808.46$, Kristallabmessungen 0.35 \times 0.30 \times 0.12 mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.181(2)$, $b = 10.638(2)$, $c = 16.529(3)$ Å, $\alpha = 77.80(3)$, $\beta = 86.91(3)$, $\gamma = 79.00(3)^\circ$, $V = 1717.5(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.563 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 293(2)$ K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $2\theta_{\text{max}} = 49.9^\circ$. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden mit dem SHELXTL-Plus-V5.0-Programmpaket auf einem SGI-INDY-R4400-SC-Rechner gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Verfeinerung mit 6017 unabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma(I)$) und 433 Parametern ergab $R1 = 0.058$ und $wR2 = 0.1181$.
- [13] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{Cl}_4\text{cat})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{CuN}_4\text{O}_2$, $M_r = 750.06$, Kristallabmessungen 0.50 \times 0.35 \times 0.07 mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.802(2)$, $b = 27.759(5)$, $c = 13.049(2)$ Å, $\beta = 104.39(2)^\circ$, $V = 3439.2(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2)$ K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $2\theta_{\text{max}} = 50.10^\circ$. Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-System aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden mit dem SHELXTL-Plus-V5.0-Paket auf einem SGI-INDY-R4400-SC-Rechner gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Verfeinerung mit 6038 unabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma(I)$) und 444 Parametern ergab $R1 = 0.0735$ und $wR2 = 0.1391$.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408633 und -408634 angefordert werden.
- [15] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [16] a) O. Carugo, C. B. Castellani, K. Djinovic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 837–841; b) O. Carugo, K. Djinovic, M. Rizzi, C. B. Castellani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1551–1555.
- [17] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11575–11586.
- [18] T. Beissel, B. S. P. C. Della Vedova, K. Wieghardt, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1736–1741.
- [19] Anmerkung bei der Korrektur (4. Dezember 1998): Die Bildung von Semichinon durch Reaktion von Brenzcatechin mit dem $(\mu\text{-}\eta^2\text{-Peroxo})$ dikupfer-Zentrum des Oxyhämocyanins aus *Octopus vulgaris* wurde kürzlich beschrieben: B. Salvato, M. Santamaria, M. Beltrami, G. Alzuet, L. Casella, *Biochemistry* **1998**, 37, 14065–14077.

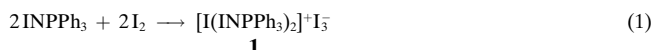
Dominoeffekt beim Aufbau von N-I-N-I-Ketten des N-Iodtriphenylphosphanimins

Jutta Grebe, Gertraud Geiseler, Klaus Harms, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Stickstoff-Iod-Verbindungen sind häufig über N-I-N-I-Ketten vom Donor-Acceptor-Typ assoziiert. Beispiele sind die Iodstickstoffderivate $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3^{[1]}$ und $\text{NI}_3 \cdot \text{Pyridin}^{[2]}$ die polymere Ketten bilden, und das in der Gasphase monomere Iodazid,^[3, 4] das im festen Zustand über die α -N-Atome der Azidgruppen mit den Iodatomen Zickzack-Ketten bildet.^[3] Der die Assoziation verursachende hypervalente Charakter der Iodatome in diesen Verbindungen wird besonders bei den ionischen Derivaten $[\text{I}_2\text{N}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$,^[5] $[\text{PPh}_4]^+[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$ ^[6] und den Halogenidkomplexen von N-Iodsuccinimid $[\text{PPh}_4]^+$ -

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. J. Grebe, G. Geiseler, Dr. K. Harms, Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-8917

$[X(INC_4O_2H_4)_2]^-$ ($X = Cl, Br, I$) deutlich.^[7] Dagegen weist *N*-Iodtriphenylphosphanimin im festen Zustand keine Tendenz zur intermolekularen $N-I \cdots N$ -Assoziation auf, obwohl der Kristallstrukturanalyse zufolge das N-Atom sp^3 -hybridisiert ist, Lewis-Basizität aufweist, und das Iodatom wegen seines hypervalenten Charakters Lewis-acide sein sollte.^[8] Wir stellen jetzt fest, daß eine solche Assoziation aber spontan einsetzt, wenn man $INPPH_3$ mit elementarem Iod umsetzt. Verwendet man äquimolare Mengen der Reaktanten, entsteht der zweikernige Komplex **1** [Gl. (1)]. In **1** ist der



Kristallstrukturanalyse^[9] zufolge das durch Disproportionierung gebildete Iod-Kation $I1$ mit den N-Atomen der beiden $INPPH_3$ -Moleküle über nur wenig verschieden lange N-I-Bindungen von 224.8 und 231.1 pm verknüpft (Abbildung 1). Der Bindungswinkel an $I1$ ist mit 176.1° nahezu gestreckt, was

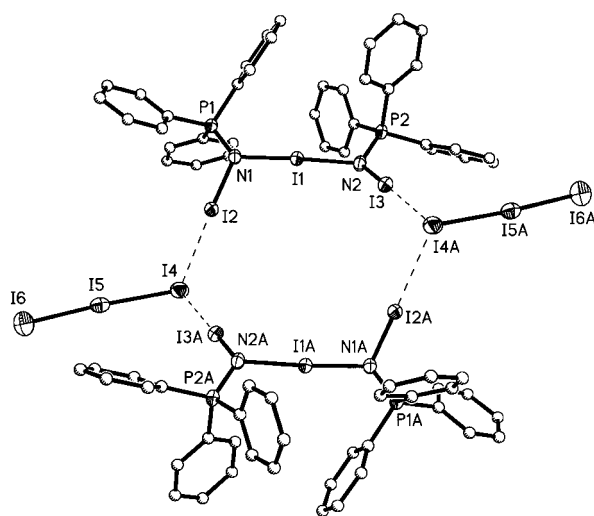
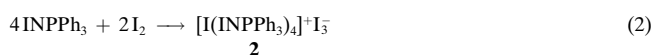


Abbildung 1. Struktur des dimeren Ionenpaares in **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: $I1-N1$ 224.8(4), $I1-N2$ 231.1(4), $I2-N1$ 210.4(4), $I3-N2$ 209.1(4), $I2-I4$ 333.3(1), $I3-I4A$ 329.20(6), $I4-I5$ 303.2(1), $I5-I6$ 282.1(1), $P-N$ (im Mittel) 162.2; $I1-N1-I2$ 111.2(2), $I1-N2-I3$ 110.9(2), $N1-I1-N2$ 176.1(1), $I2-I4-I5$ 112.52(2), $I2-I4-I3A$ 92.26(2), $I3A-I4-I5$ 91.93(2).

im Einklang mit der VSEPR-Theorie^[10] ist (drei äquatorial angeordnete freie Elektronenpaare an $I1$). Zwei der Kationen in **1** sind über beide terminalen Iodatome mit den Triiodidionen zu einem zentrosymmetrischen, nichtplanaren Zwölferring verknüpft (Abbildung 1). Diese interionischen $I^{\delta+} \cdots I_3^-$ -Abstände entsprechen mit 333.3 pm recht gut denen in Diorganodiiodoniumiodiden wie $tBu(iPr)PI_2 \cdots I$, in dem die $I \cdots I$ -Bindungslängen zwischen 331.5 und 338.5 pm liegen und als Weich-weich-Wechselwirkungen beschrieben werden.^[11] Halbiert man die in Gleichung (1) verwendete Iodmenge, lassen sich vier $INPPH_3$ -Moleküle zum vierkernigen Komplex **2** umsetzen [Gl. (2)]. Der Kristallstrukturanalyse^[9] zufolge



sind die an beiden Enden befindlichen Iodatome des Kations von **2** durch das Triiodidion auch zu einem zwölfgliedrigen

Ring mit C_2 -Symmetrie verbunden (Abbildung 2), wobei die zweizählige Symmetrieachse durch die Atome $I1$ und $I5$ verläuft. Die Spannweite der endständigen Iodatome $I3$ und $I3A$ des Kations läßt nur noch eine schwache Wechselwirkung mit dem I_3^- -Ion zu, wie die $I3 \cdots I4$ -Abstände mit 369.9 pm belegen. Diese sind aber noch deutlich kürzer als die Summe

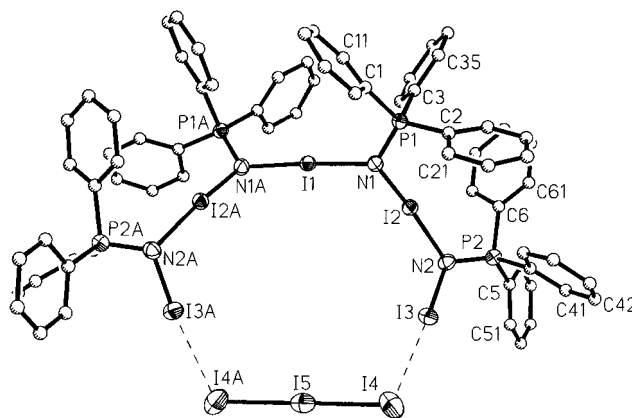
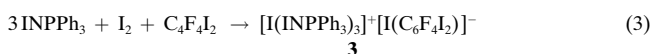


Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: $I1-N1$ 226.5(5), $I2-N1$ 212.5(4), $I2-N2$ 256.1(5), $I3-N2$ 207.4(5), $I3-I4$ 369.86(7), $I4-I5$ 289.84(6), $P-N$ (im Mittel) 161.1; $N1-I1-N1A$ 176.8(2), $N1-I2-N2$ 175.4(2), $I1-N1-I2$ 115.2(2), $I2-N2-I3$ 105.4(2), $N2-I3-I4$ 166.2(1), $I3-I4-I5$ 102.33(1).

der van-der-Waals-Radien (440 pm). Im Kation von **2** weisen die drei Brückeniodatome $I1$, $I2$ und $I2A$ den Charakter von linear umgebenen Iodoniumionen auf. Allerdings alternieren in der $N-I-N-I$ -Kette von **2** die Abstände stärker als in der von **1**, wobei die kürzeste Bindung von dem Iodatom $I3$ mit 207.4 pm ausgeht, die nur wenig länger ist als in $INPPH_3$ mit 205.6 pm.^[8] Auf die kurze $N2-I3$ -Bindung in **2** folgt in der Kette die lange $N2-I2$ -Bindung mit 256.1 pm, während die beiden folgenden $N-I$ -Bindungen mit Längen von 212.5 und 226.5 pm nicht so stark verschieden sind.

Der zwischen **1** und **2** fehlende Baustein mit drei verknüpften $INPPH_3$ -Molekülen ließ sich nur unter Vermeidung der Triiodidbildung herstellen. Wir erreichten dies durch Komplexierung des nach Gleichung (3) entstehenden Iodidions mit dem relativ starken Elektrophil 1,4-Diiodtetrafluorbenzol. Der Kristallstrukturanalyse^[9] zufolge fungiert dieses



als Brückenligand zwischen symmetrieäquivalenten Iodidionen (Abbildung 3), so daß auch wegen der kurzen intermolekularen Abstände $I3 \cdots F1C$ (317.8 pm) und $I3 \cdots F2D$ (323.3 pm), die 42 bzw. 37 pm kleiner sind als die Summe der van-der-Waals-Radien, ein dreidimensionales Netz entsteht. Die $I \cdots I$ -Abstände zwischen dem Iodidion $I7$ und den Iodatomen der 1,4-Diiodtetrafluorbenzolmoleküle sind mit 339.1 und 342.4 pm naturgemäß länger als der interionische Abstand zum Kation von **3** ($I7 \cdots I6$) mit 309.3 pm. $I \cdots I$ -Abstände von 339.8 pm liegen auch zwischen dem Iodidion und Diiodacetylen in $[cyclo-C_3(NMe_2)_3]^+ [I-C \equiv C-I \cdots I]^-$ mit Zickzack-Kettenstruktur des Anions vor,^[12] während der interionische $I \cdots I$ -Abstand im Kation von **3** etwa den

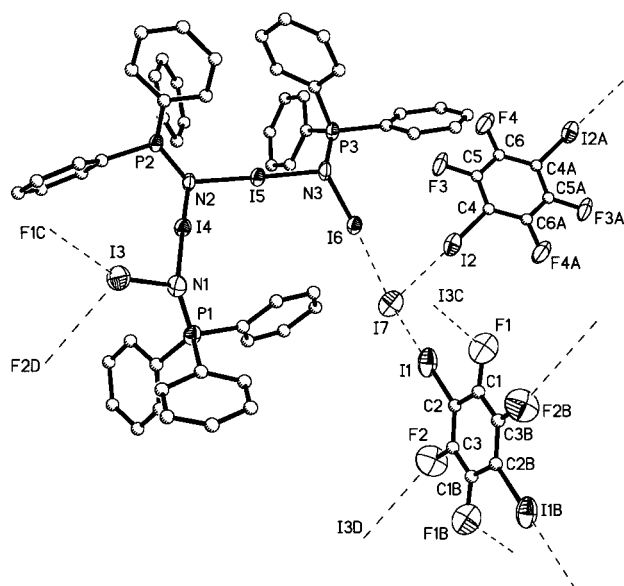
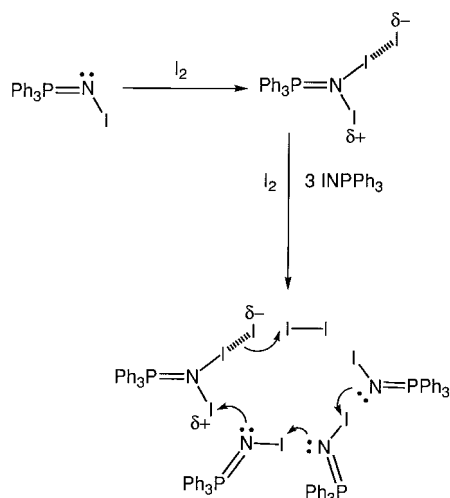


Abbildung 3. Struktur von **3** im Kristall. Die zur asymmetrischen Einheit gehörenden Ringhälften der $C_6F_4I_2$ -Moleküle sind jeweils vollständig gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: I3-F1A 317.8(10), I3-N1 204.9(9), I4-N1 252.1(9), I4-N2 213.6(8), I5-N2 230.3(8), I5-N3 227.9(8), I6-N3 213.4(9), I6-I7 309.3(2) I2-I7 339.1(2), I1-I7 342.4(2), P-N (im Mittel) 160.1; N1-I4-N2 178.3(3), N2-I5-N3 178.2(3), N3-I6-I7 176.7(2), I2-I7-I6 85.43(4), I2-I7-I1B 119.73(4), I6-I7-I1B 108.49(4), I3-N1-I4 110.7(4), I4-N2-I5 110.1(3), I5-N3-I6 116.5(4), C2-I1-I7 173.8(5).

längeren I-I-Bindungen in stark verzerrten Triiodidionen entspricht.^[13] Die Strukturparameter des Kations von **3** fügen sich gut zwischen die von **1** und **2** ein. Die beiden Iodatome I4 und I5 mit Iodoniumcharakter bilden lineare N-I-N-Brücken, und die Kettenstruktur behält die N-I-N-I-Anordnung mit der charakteristischen Alternanz der Bindungslängen bei.

Der schrittweise Aufbau der N-I-N-Ketten in **1–3** lässt sich als Dominoeffektmechanismus^[14] verstehen (Schema 1). Für den Primärschritt kann man die Addition eines Iodmoleküls an das N-Atom des N-Iodtriphenylphosphanimins annehmen, die zu einer Polarisierung der I-I-Bindung führt, wie sie auch in kristallinen Diiodophosphoranen $R_3P-I-I^{[20]}$ vorliegt. Dadurch wird am terminalen Iodatome Iodoniumcharakter mit



Schema 1. Postulierter Mechanismus, der zur Bildung von **1–3** führt (Näheres siehe Text).

Lewis-Acidität induziert, was zum Aufbau einer Donor-Acceptor-Bindung mit einem zweiten $INPPH_3$ -Molekül und zur Bildung von **1** führt. Dies setzt sich fort, wenn **1**, dessen terminale Iodatome ihrerseits Iodoniumcharakter aufweisen, weitere $INPPH_3$ -Moleküle zugeführt werden. Dieser Prozeß läßt sich durch die in den Reaktionen (1)–(3) gewählten Mengenverhältnisse der Reaktanten steuern. Für eine Fortsetzung des Dominoeffektes über vier Bausteine hinaus gibt es zwar Hinweise, jedoch haben wir noch kein derartiges Produkt isolieren können.

Experimentelles

1: Eine Lösung von 1.08 g $INPPH_3$ ^[8] (2.68 mmol) in 30 mL Dichlormethan wird unter Rühren mit einer Lösung von 0.68 g Iod (2.68 mmol) in 80 mL Dichlormethan versetzt. Man isoliert 1.30 g eines rotbraunen Niederschlags, der im Vakuum eingelagertes CH_2Cl_2 verliert. Abkühlen des Filtrats auf $-18^\circ C$ liefert weitere 0.26 g **1**; Ausbeute 88 %. Elementaranalyse (%): ber. für $C_{36}H_{30}I_6N_2P_2$: C 32.91, H 2.30, N 2.13; gef.: C 32.75, H 2.31, N 2.16. Einkristalle von **1**· CH_2Cl_2 erhält man durch Überschieben einer gesättigten Lösung von **1** in Dichlormethan mit *n*-Hexan und Stehenlassen im Dunkeln.

2: Man arbeitet wie für **1** beschrieben und verwendet 0.77 g $INPPH_3$ (1.91 mmol) in 20 mL Dichlormethan sowie 0.24 g Iod (0.95 mmol) in 30 mL Dichlormethan. Nach 1 d Rühren im Dunkeln wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.88 g (86 %). Elementaranalyse (%): ber. für $C_{36}H_{30}I_4N_2P_2$: C 40.78, H 2.85, N 2.64, I 47.88; gef.: C 40.54, H 2.68, N 2.63, I 47.78.

3: Eine Lösung von 0.95 g $INPPH_3$ (2.36 mmol) in 10 mL Dichlormethan wird mit 0.95 g 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (2.36 mmol) in 6 mL Dichlormethan und nur wenigen Milligramm Iod versetzt, um das Entstehen von Triiodid zu vermeiden. Man fügt einige Tropfen *n*-Hexan hinzu und läßt den Ansatz mehrere Tage bei $-18^\circ C$ stehen. Es bilden sich wenige orangefarbene Einkristalle, die nur röntgenographisch charakterisiert wurden.

Eingegangen am 31. Juli 1998 [Z12229]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 225–228

Stichwörter: Iod • Oligomere • Phosphanimine

- [1] H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 375, 225.
- [2] H. Hartl, D. Ullrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 228.
- [3] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 275.
- [4] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3647.
- [5] I. C. Tornieporth-Oetting, P. Buzek, P. von R. Schleyer, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1338.
- [6] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468, 7.
- [7] M. Ghassemzadeh, H. Goesmann, D. Fenske, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 602.
- [8] J. Grebe, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1739.
- [9] Kristallstrukturanalysen: Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius-CAD4, $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans, $T = 203(2)$ K, Zellbestimmungen mit 25 Reflexen, Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen, Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , H-Atomlagen in berechneten Positionen, Rechenprogramme SHELXS-97, SHELXL-97, SHELXTL, PLATON-94, ORTEP. – **1**· CH_2Cl_2 : $C_{37}H_{33}Cl_2I_6N_2P_2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 985.6(1)$, $b = 1346.1(1)$, $c = 1669.8(1)$ pm, $\alpha = 95.99(1)$, $\beta = 94.87(1)$, $\gamma = 97.53(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2173.3(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.139$ g cm⁻³, Meßbereich $\theta = 2.3–26.0^\circ$, 8907

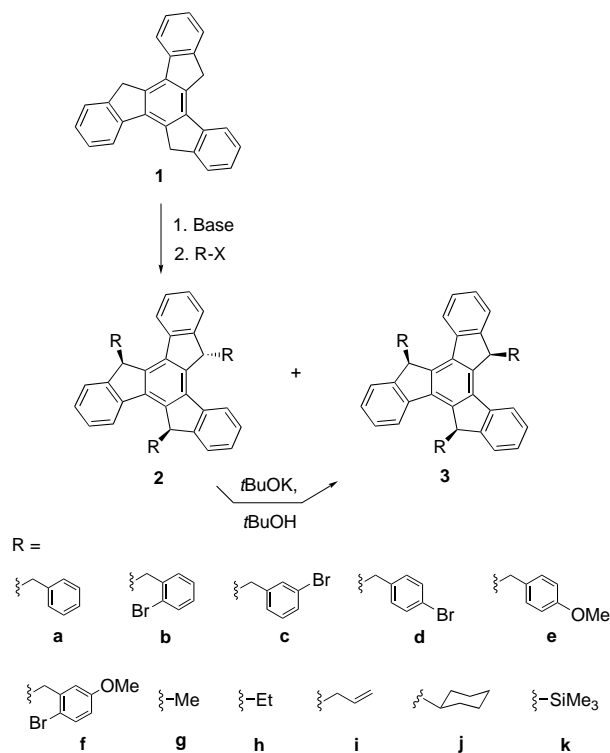
gemessene Reflexe, 8523 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0117$), 7879 mit $I > 2\sigma(I)$, 443 Parameter, $R_1 = 0.0326$, wR_2 (alle Daten) = 0.0866. – **2**: $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{I}_8\text{N}_4\text{P}_4$, Raumgruppe $C2/c$, $a = 1616.0(1)$, $b = 2493.1(2)$, $c = 1792.1(1)$ pm, $\beta = 96.54(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 7173.1(8) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.963 \text{ g cm}^{-3}$, Meßbereich $2\theta = 4.6\text{--}50.0^\circ$, 6674 gemessene Reflexe, 6292 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0202$), 5231 mit $I > 2\sigma(I)$, 399 Parameter, $R_1 = 0.0381$, wR_2 (alle Daten) = 0.0963. – **3**: $\text{C}_{60}\text{H}_{45}\text{F}_4\text{I}_7\text{N}_3\text{P}_3$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 933.2(2)$, $b = 1406.6(1)$, $c = 2376.7(2)$ pm, $\alpha = 94.19(1)$, $\beta = 101.15(1)$, $\gamma = 96.89(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3023.9(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.049 \text{ g cm}^{-3}$, Meßbereich $\theta = 2.4\text{--}25.0^\circ$, 11262 gemessene Reflexe, 10551 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0162$), 8827 mit $I > 2\sigma(I)$, 695 Parameter, $R_1 = 0.0622$, wR_2 (alle Daten) = 0.1721. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410019 (**1**), -410020 (**2**) und -410018 (**3**) angefordert werden.

- [10] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 819; R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 477.
- [11] V. Stenzel, J. Jeske, W. W. du Mont, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 443, zit. Lit.
- [12] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 441.
- [13] K.-F. Tebbe in *Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 551–606.
- [14] Dominoprozesse haben in den letzten Jahren für stereo- und regio-kontrollierte C-C-Verknüpfungen^[15] in der Biosynthese^[16] bei metallkatalysierten Synthesen^[17] und bei Cyclisierungs-Kaskadenreaktionen^[18] zunehmende Bedeutung erlangt.^[19]
- [15] T.-L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley-Interscience, New York, **1992**; *Frontiers in Organic Synthesis, Chem. Rev.* **1996**, 96, S. 1–600; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131.
- [16] J. K. Sutherland in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 3* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 341.
- [17] P. Canonne, R. Boulanger, M. Bernatchez, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4997; D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 4.2; H. M. L. Davies, T. J. Clark, H. D. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3817; R. Grigg, P. Kennewell, A. J. Teasdale, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7789.
- [18] A. Padwa, *Chem. Commun.* **1998**, 1417.
- [19] E. J. Corey, X. M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1989**, S. 31.
- [20] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, P. J. Kobryn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 101; S. M. Godfrey, D. G. Kelly, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1163.

syn-Trialkylierte Truxene: Bausteine, die durch Arenstapelung selbstassoziiieren**

Óscar de Frutos, Berta Gómez-Lor, Thierry Granier, M. Ángeles Monge, Enrique Gutiérrez-Puebla und Antonio M. Echavarren*

Die Entwicklung einer gut durchführbaren Synthese von schalenförmigen Fullerenfragmenten^[1] würde den Aufbau von molekularen Käfigen ermöglichen, die polycyclische aromatische Wände aufweisen und Metallkationen oder kleine organische Moleküle einschließen könnten.^[2] Truxen **1**^[3] könnte als Ausgangsverbindung für die Synthese von C_3 -Tripoden durch *syn*-Trialkylierung^[4] dienen. Allerdings führte die Alkylierung des roten Natriumtrianions von **1** ausschließlich zu den *anti*-Derivaten **2**.^[3a] Wir fanden nun, daß die *anti*-Derivate **2** – wider Erwarten – zu den stabileren *syn*-



[*] Prof. Dr. A. M. Echavarren, Ó. de Frutos, Dr. B. Gómez-Lor, Dr. T. Granier
Departamento de Química Orgánica
Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-3973966
E-mail: anton.echavarren@uam.es

Dr. B. Gómez-Lor, Dr. M. Á. Monge, Dr. E. Gutiérrez-Puebla
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICYT (Projekt PB97-0002), vom Ministerio de Educación y Cultura (Spanien) (Doktorandenstipendium für Ó.deF. und Postdoktorandenvertrag für B.G.-L.) sowie vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Postdoktorandenstipendium für T.G.) unterstützt. Wir danken Herrn Prof. P. von R. Schleyer für nützliche Hinweise.

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