

Fehlerbereichs). Jedes Molekül liegt auf einem unabhängigen Inversionszentrum; demzufolge basiert die Strukturlösung auf zwei unabhängigen Molekülhälften. Die verbrückenden Hydridoliganden von **1** wurden durch Untersuchen der Restelextronendichten zwischen den beiden unabhängigen Molekülen lokalisiert. Diese Atome wurden unabhängig voneinander mit isotropen Versetzungsparametern verfeinert. Die Lösung wurde insofern eingeschränkt, als alle Yb-H-Abstände gleich waren. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112689 und CCDC-125990 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [Z12770]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2233–2237

Stichwörter: Alkinkomplexe • Hydridokomplexe • Lanthanoide • N-Liganden

- [1] a) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2193–2242; b) F. T. Edelman in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, M. F. Lappert), Elsevier, Tarrytown, NY, **1995**, S. 11–212; c) H. Schumann, J. A. Messe-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865–985.
- [2] J. P. White III, H. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2337–2342.
- [3] L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, A. H. Bond, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8833–8834.
- [4] M. L. H. Green, A. K. Hughes, D. M. Michaelidou, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 591–593.
- [5] M. N. Bochkarev, I. M. Penyagina, L. N. Zakharov, Y. F. Rad'kov, E. A. Fedorova, S. Y. Khorshev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 363–373.
- [6] a) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, 4, 112–119; b) W. J. Evans, S. L. Engerer, K. M. Coleson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6672–6677.
- [7] J. Takats, *J. Alloys Compd.* **1997**, 249, 52–55.
- [8] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2008–2014.
- [9] a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091–8103; b) H. Schumann, G. Jeske, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1490–1494; c) K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, 6, 2053–2060; d) C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, 13, 69–82.
- [10] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1981**, S. 199.
- [11] Unter Berücksichtigung des größeren Ionenradius von Yb²⁺-Ionen verglichen mit anderen Ln²⁺-Ionen. Obwohl die Koordinationszahl in dieser Reihe nicht konstant ist, lassen sich die Größen der Lanthanoidionen verlässlich folgendermaßen vorhersagen: Yb²⁺ > Sm³⁺ > Y³⁺ > Er³⁺; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [12] Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 289–300.
- [13] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1401–1403.
- [14] Tatsächlich ist die ¹J_{Yb,H}-Kopplungskonstante von 369 Hz bei **1** wesentlich größer als die von [(Tp^{Bu,Me})Yb(*μ*-HBt₃)(thf)] (200 Hz)^[3] und [(C₅H₅)₂NbH₂Yb{(MeOCH₂CH₂)₂O}] (170 Hz).^[4]
- [15] G. M. Ferrence, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) C. Cummins, G. D. Van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, 10, 164–170; b) W. J. Evans, J. W. Grate, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1671–1679.
- [17] Übersichten: a) A. Wojcicki, *New. J. Chem.* **1994**, 18, 61–68; b) S. Doherty, J. F. Corrigan, A. J. Carty, E. Sappa in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1995**, S. 39–130.

- [18] H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1990**, 9, 1508–1510.
- [19] P. W. Blosser, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2994–2995.
- [20] a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203–219; b) M. Booi, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postman, A. Meetsma, J. H. Teuben *Organometallics* **1993**, 12, 3531; c) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276–277; d) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, 10, 134–142.
- [21] In Benzol geht der Deuteridokomplex **1D** unter Bildung von **1** H/D-Austauschreaktionen ein, wenn die Lösung unter H₂ bei Raumtemperatur gerührt wird. Während **1** ¹H-NMR-spektroskopisch bereits wenige Minuten, nachdem die **1D**-Lösung der H₂-Atmosphäre ausgesetzt worden ist, nachweisbar ist, vergehen 12 h für 50% Umsatz. Qualitativ läuft der H/D-Austausch leichter ab als die Metallierung des Solvens, die wahrscheinlich nach demselben Mechanismus verläuft wie die langsame Zersetzung von in Benzol gelöstem **1**.
- [22] X. Zhang, R. McDonald, J. Takats, *New. J. Chem.* **1995**, 19, 573–585.
- [23] A. G. Avent, M. A. Edelman, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3423–3425.

Selbstorganisierte dreidimensionale Koordinationspolymere mit ungewöhnlichen Ag-Ag-Bindungen ohne Ligandenunterstützung: Synthesen, Strukturen und Lumineszenzeigenschaften**

Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen,* Bao-Hui Ye und Liang-Nian Ji

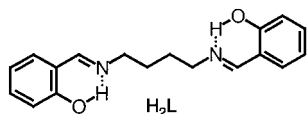
Selbstorganisierte supramolekulare Architekturen sind wegen ihrer faszinierenden Netzwerktopologien und ihres Potentials beim Einsatz in der Mikroelektronik, in der nichtlinearen Optik und in porösen Materialien sowie für andere Anwendungen derzeit von hohem Interesse.^[1–10] Da die Selbstorganisation dieser Architekturen in hohem Maße durch Faktoren wie Lösungsmittel,^[11] Template^[12a,b] und Gegenionen^[12c,13] beeinflusst wird, ist die Erforschung von Synthesewegen eine längerfristige Herausforderung.

Neutrale einzählige Phenolgruppen sind grundsätzlich schlechte Donoren für Übergangsmetallionen. Unseres Wissens wurde bislang noch kein supramolekulares, selbstorganisiertes Koordinationsaggregat mit neutralen, zweifach einzähligen Phenolgruppen beschrieben, obwohl eine Reihe deprotonierter Dibenzocatechineliganden bereits erfolgreich bei der Selbstorganisation helicaler Koordinationspolymere eingesetzt wurde.^[14] Wir berichten hier über die Synthese, Röntgenstrukturanalyse und Lumineszenzeigenschaften neu-

[*] Prof. Dr. X.-M. Chen, M.-L. Tong, Dr. B.-H. Ye, Prof. L.-N. Ji
School of Chemistry and Chemical Engineering
Zhongshan University
Guangzhou 510275 (China)
Fax: (+86) 20-8411-2245
E-mail: cedc03@zsu.edu.cn

[**] Diese Arbeit wurde durch die staatliche Gesellschaft für Naturwissenschaften von China gefördert (Förder-Nr. 29625102). Wir danken dem Institut für Chemie der Chinese University of Hong Kong für das R3m-Diffraktometer und den Gutachtern für ihre hilfreichen Vorschläge.

artiger dreidimensionaler, sich nicht durchdringender Netzwerke, bei denen zweifach einzählige Phenolgruppen eines Schiff-Base-Liganden als Brücken fungieren: $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{L})_3]_n(\text{NO}_3)_{2n}$ **1** und $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{L})_3]_n(\text{ClO}_4)_{2n}$ **2** ($\text{H}_2\text{L} = N,N'$ -Bis(salicyliden)-1,4-diaminobutan).



Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß **1** aus einem dreidimensionalen, sich nicht gegenseitig durchdringenden Koordinationsnetzwerk und Nitrat-Ionen besteht (Abbildung 1).

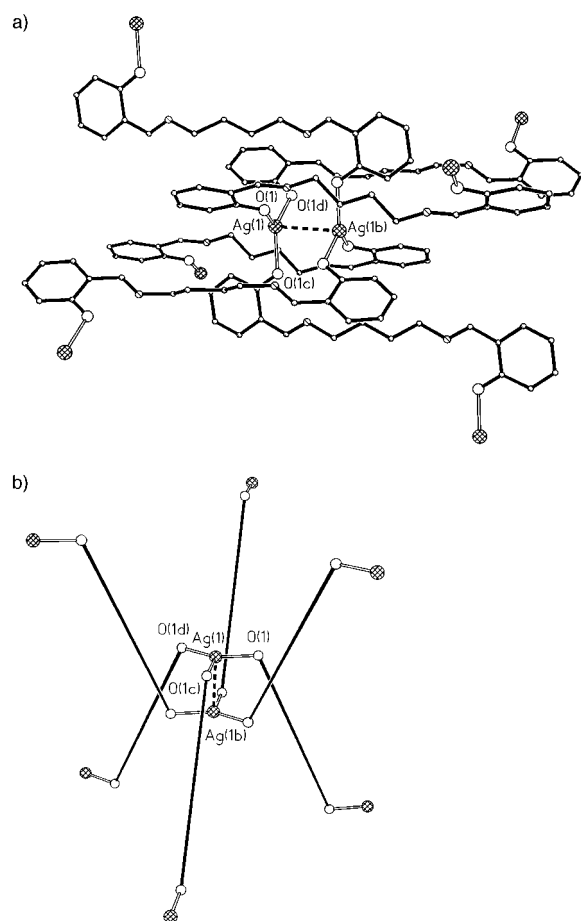
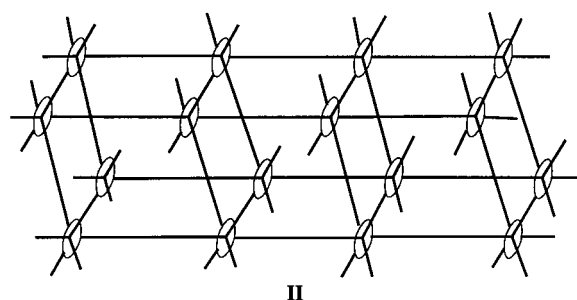
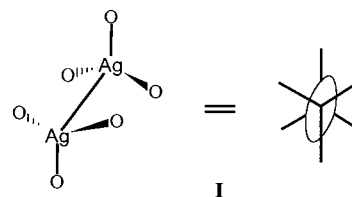


Abbildung 1. Koordinationssphäre der Ag^{I} -Atome in **1**. a) H_2L -Liganden explizit gezeigt. b) H_2L -Liganden sind durch lange Stäbe dargestellt.

Jedes Ag^{I} -Atom ist von drei Phenolgruppen dreier H_2L -Liganden in einer ungewöhnlichen, perfekt trigonalen Anordnung koordiniert ($\text{Ag}-\text{O}$ 2.190(2) Å, $\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$ 119.62(2)°). Solche trigonalen Anordnungen wurden kürzlich bei zwei Ag^{I} -Komplexen mit Tricyanbenzol- und Tris(4-ethynylbenzonitril)benzol-Liganden gefunden, bei denen das Ag^{I} -Atom keine perfekt trigonale Geometrie aufweist.^[15] Bei **1** wird jeweils ein Paar benachbarter, zueinander zentrosymmetrischer Ag^{I} -Atome durch eine von den Liganden nicht unterstützte $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Bindung verbunden (2.934(2) Å). Diese Bindung liegt auf einer kristallographischen dreizähligen Achse, und alle sechs H_2L -Liganden sind symmetrieäquivalent. Die

an das Ag^{I} -Atompaar geknüpften sechs Phenolgruppen nehmen eine gestaffelte Anordnung ähnlich der der Wasserstoffatome im Ethanmolekül ein (**I** in Schema 1). Innerhalb



Schema 1. Formel **I** zeigt die gestaffelte Anordnung der Phenolgruppen um die Ag^{I} -Atome in **1**. Das dreidimensionale Netzwerk von **1** ist durch **II** wiedergegeben.

eines H_2L -Liganden bildet jede Phenolgruppe eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Stickstoffatom ($\text{N} \cdots \text{O}$ 2.539(4) Å).

Das dreidimensionale Netzwerk von **1** besteht aus rhomboedrischen Baueinheiten (**II** in Schema 1, Abbildung 2 a). In dem Rhomboeder wird jede Oberseite durch ein Paar nicht durch Liganden stabilisierter Ag^{I} -Atome besetzt, die von sechs Phenolgruppen umgeben sind. Die Phenolgruppen an den anderen Enden der Liganden verbrücken die Rhomboeder untereinander unter Bildung eines neuartigen, sich nicht durchdringenden, dreidimensionalen Netzwerks (**II** in Schema 1), bei dem rhombische Kanäle ($\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ 13.33 Å) entlang der *a*- und *b*-Achsen verlaufen (Abbildung 2 b). Die NO_3^- -Gegenionen liegen auf der kristallographischen dreizähligen Achse und besetzen diese Kanäle. Das Netzwerk **2** ist zu **1** isomorph mit sehr ähnlichen Strukturparametern.

Bemerkenswerterweise werden unter Vernachlässigung der $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Wechselwirkungen die Gerüste von **1** und **2** aus zweidimensionalen, stark gewellten einfachen Lagen mit (6,3)-Topologie^[16] gebildet, die durch parallele Verknüpfung erstmals ein dreidimensionales Netzwerk anstatt des üblichen zweidimensionalen ergeben.^[3]

Der H_2L -Ligand, der zwei mögliche Koordinationsstellen (N und O) zur Ligandenbindung an die Ag^{I} -Atome aufweist, nutzt im Unterschied zu ähnlichen Liganden nur seine O-Donoren.^[17] Außerdem liegen die $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstände mit 2.934(2) Å in **1** und 2.946(2) Å in **2**, ähnlich den nicht ligandenstabilisierten $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abständen (2.977(1) Å) im dreidimensionalen Polymer $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})](\text{NO}_3)$ (bpy = Bipyridin),^[7b, 8a] deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Silberatome (3.44 Å)^[18] und sehr nahe am $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstand im metallischen Silber (2.89 Å), was eindeutig für eine $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Bindung spricht.

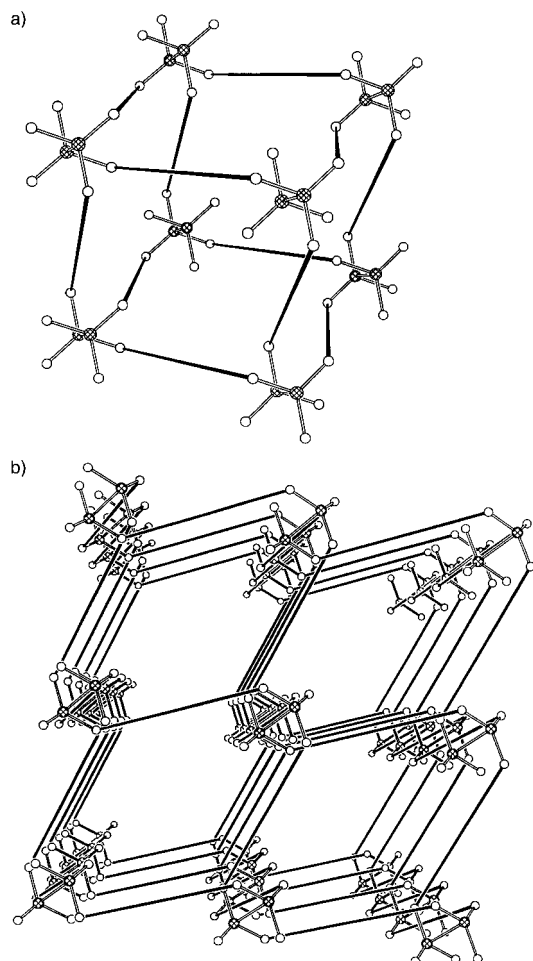


Abbildung 2. a) Das Rhomboeder in **1**. b) Das dreidimensionale Netzwerk von **1** mit Blick entlang der *a*- oder *b*-Achse.

Unseres Wissens ist die einzige Verbindung mit einer kürzeren, nicht durch Liganden stabilisierten Ag–Ag-Bindung (2.873(2) Å) [NBu₄]₄[Ag₂{Mo₅O₁₃(OMe)₄(NO)}₂], bei dem die verbrückenden Polyoxoanionen sehr wahrscheinlich einen fixierenden Einfluß auf die Ag–Ag-Bindung ausüben.^[19] Die linearen, T-förmigen und verzerrt tetraedrischen Geometrien um Ag^I-Atome in dreidimensionalen Netzwerken wurden ausführlich beschrieben,^[7a, 20] aber die Anordnung eines Paares nicht durch Liganden stabilisierter, trigonal koordinierter Ag^I-Atome wie in **1** und **2** mit solch einem kurzen Ag–Ag-Abstand und gestaffelt angeordneten Liganden ist ungewöhnlich und könnte auf der Bildung einer polymeren Struktur beruhen.^[21] Die Raman-aktiven Banden bei 120 und 83 cm^{−1} bei **1** sowie 121 und 82 cm^{−1} bei **2** könnten der Ag–Ag-Schwingung zugeordnet werden und sind damit ähnlich denen verwandter Verbindungen.^[22]

Im allgemeinen können Ag^I-Komplexe bei niedrigen Temperaturen schwache Photolumineszenz zeigen.^[5] Dagegen zeigen **1** und **2** bei Raumtemperatur sowohl im festen Zustand als auch in Acetonitrillösung eine nahezu identische, intensiv blaue Photolumineszenz mit Emissionsmaxima bei 497 (Festkörper) bzw. 460 nm (in Acetonitril) bei Anregung mit 370 nm (Abbildung 3). Dies deutet darauf hin, daß die Polymere in Acetonitril in Oligomere zerfallen. Weitere Arbeiten zu diesem Thema sind im Gange.

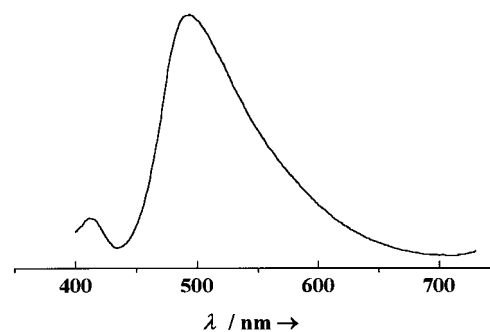


Abbildung 3. Photoinduziertes Emissionsspektrum von **1** im Festkörper bei Raumtemperatur mit $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

Experimentelles

H₂L: 1,4-Diaminobutan (0.10 mol) wurde langsam zu einer Lösung von Salicylaldehyd (0.20 mol) in EtOH (100 mL) gegeben und die entstehende Lösung 2 h bei 60 °C gerührt. Der sich bildende hellgelbe Feststoff wurde abgetrennt. Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.64$ (br., 1 H, OH), 8.44 (s, 1 H, CH=N), 7.38 (t, 1 H, arom.), 7.33 (d, 1 H, *J* = 7.65 Hz, arom.), 7.05 (d, 1 H, *J* = 8.22 Hz, arom.), 6.95 (t, 1 H, arom.), 3.72 (t, 2 H, =NCH₂), 1.90 (t, 2 H, CH₂); ¹³C-NMR (75.475 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.61, 161.87, 132.85, 131.87, 119.41, 119.21, 117.67, 59.93, 29.20$.

1: Eine Lösung von H₂L (1.0 mmol) in Acetonitril (10 mL) wurde tropfenweise innerhalb von 15 min bei 50 °C unter Rühren zu einer wäßrigen Lösung (5 mL) von Silber(I)-nitrat (1.0 mmol) gegeben. Aus der resultierenden hellgelben Lösung bildeten sich nach mehreren Tagen gelborangefarbene, blockförmige Kristalle von **1** (ca. 65 % Ausbeute bezogen auf den Liganden). Elementaranalyse für C₅₄H₆₀Ag₂N₈O₁₂: ber.: C 52.78, H 4.92, N 9.12; gef.: C 52.63, H 4.92, N 9.14. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ w, 2938 w, 2860 m, 1630 vs, 1609 s, 1581 m, 1525 m, 1496 s, 1461 m, 1384 vs, 1356 vs, 1285 s, 1236 m, 1187 s, 1138 s, 1110 m, 1053 m, 1011 m, 976 m, 927 m, 878 m, 857 m, 751 s, 653 w, 568 w, 547 w, 526 w cm^{−1}. Röntgenstrukturanalyse von **1**:^[23] C₅₄H₆₀Ag₂N₈O₁₂, *M_r* = 1228.84, trigonal, Raumgruppe *R*3̄ (Nr. 148), *a* = 15.234(4), *b* = 15.234(4), *c* = 19.425(11) Å, *V* = 3904(3) Å³, *Z* = 3. $\rho_{\text{ber.}} = 1.568$ g cm^{−3}, $\mu = 8.24$ cm^{−1}; *R* = 0.0655, *R_w* = 0.1822 und GOF = 0.999 für 116 Parameter, 894 Reflexe mit *F_o* > 4σ(*F_o*).

2: Die Synthese von **2** war ähnlich der von **1**, jedoch wurde Silber(I)-perchlorat (1.0 mmol) statt Silber(I)-nitrat eingesetzt. Gelborangefarbene, blockförmige Kristalle von **2** (ca. 65 % Ausbeute bezogen auf den Liganden) wurden erhalten. Elementaranalyse für C₅₄H₆₀Ag₂Cl₂N₈O₁₄: ber.: C 49.75, H 4.64, N 6.45; gef.: C 49.58, H 4.62, N 6.36. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ w, 3015 w, 2938 m, 2868 m, 1637 vs, 1609 s, 1581 m, 1532 s, 1482 s, 1440 m, 1349 m, 1285 m, 1236 w, 1187 s, 1145 s, 1089 vs, 927 w, 885 m, 765 m, 625 m, 568 w, 547 w, 456 w cm^{−1}. Röntgenstrukturanalyse von **2**:^[23] C₅₄H₆₀Cl₂N₈O₁₄Ag₂, *M_r* = 1303.72, trigonal, Raumgruppe *R*3̄ (Nr. 148), *a* = 15.725(2), *b* = 15.725(2), *c* = 19.628(4) Å, *V* = 4203.3(11) Å³, *Z* = 3. $\rho_{\text{ber.}} = 1.545$ g cm^{−3}, $\mu = 8.64$ cm^{−1}; *R* = 0.0642, *R_w* = 0.1851 und GOF = 1.066 für 124 Parameter, 1149 Reflexe mit *F_o* > 4σ(*F_o*).

Eingegangen am 18. Dezember 1998,
veränderte Fassung am 1. April 1999 [Z12800]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2237–2240

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Koordinationschemie • Lumineszenz • Schiff-Basen • Silber

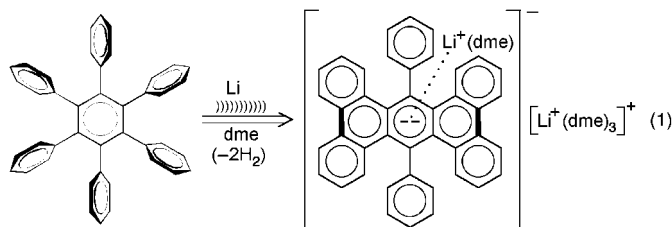
- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.
- [3] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460–1494.
- [4] a) D. N. Reinhoudt, J. F. Stoddart, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1349–1351; b) J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1378–1383.
- [5] D. H. Pierre, F. Daniel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 171, 351–354.

- [6] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. W. Ashizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [7] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [8] a) F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413–2414; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127–2129.
- [9] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1895–1898.
- [10] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725–1727.
- [11] R. Robin, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Huskiness, J. Liu, *Supramolecular Architecture (ACS Symp. Ser.)* **1992**, *499*, Kap. 19.
- [12] a) M.-L. Tong, X.-M. Chen, X.-L. Yu, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 5–6; b) M.-L. Tong, B.-H. Ye, J.-W. Cai, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2645–2649; c) M.-L. Tong, X.-M. Chen, B.-H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5278–5281.
- [13] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327–2329.
- [14] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281–287.
- [15] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [16] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley-Interscience, New York, **1977**.
- [17] a) N. Yoshida, K. Ichikawa, *Chem. Commun.* **1997**, 1091–1092; b) N. Yoshida, H. Oshio, T. Ito, *Chem. Commun.* **1998**, 63–64.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [19] R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **1998**, 1491–1492.
- [20] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [21] G. K. H. Shimizu, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. M. Wayner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1407–1409.
- [22] a) M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1380–1386; b) P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 175–201.
- [23] Allgemeine Angaben zur Röntgenstrukturanalyse: $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 8.24$ bzw. 8.64 cm^{-1} bei **1** bzw. **2**. $T = 293 \text{ K}$. Siemens-R3m-Diffraktometer, ω -Scan ($4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97)^[24] und Volle-Matrix-Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97).^[25] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112414 und CCDC-112415“ 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).
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Die Li^+ -initiierte zweifache Dehydrierung und C-C-Verknüpfung von Hexaphenylbenzol zum Dilithium-Salz des 9,10-Diphenyl-tetrabenzo[*a,c,h,j*]anthracen-Dianions**

Hans Bock,* Zdenek Havlas,
Katayoun Gharagozloo-Hubmann und Mark Sievert

Strukturen von Molekulkristallen eignen sich vielfach als Ausgangspunkt für Energiehyperflächen-Berechnungen^[1] mit dem Ziel, wichtige Abschnitte mikroskopischer Reaktionspfade aufzudecken: Beispiele, welche die energetisch wichtige Kationensolvatation^[2] berücksichtigen, sind die reduktive Ringöffnung von Dibenzothiophen zum dimeren Natriumsulfid-Salz^[1c] und die reduktive C6/C6'-Azulen-Verknüpfung zum Solvens-umhüllten Kontaktionen-Tripel [(Diglyme₂Na⁺) ... -Azulen-Azulen ... (Na⁺Diglyme₂)].^[1d] Hier berichten wir über die Ultraschall-aktivierte Umsetzung von Hexaphenylbenzol mit Lithiumpulver in 1,2-Dimethoxyethan (DME)^[3] unter zweifacher Dehydrierung und Bildung zweier zusätzlicher C-C-Bindungen [Gl. (1)].



Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1)^[3] belegt, daß ein teils Solvens-getrenntes und teils Solvens-umhülltes Kontaktionen-Tripel des 9,10-Diphenyltetrabenzo[*a,c,h,j*]anthracen-Dianions entsteht, dessen dreifach DME-solvatisiertes Li^+ -Gegenkation und dessen einfach DME-solvatisiertes Kontaktionenpaar-Anion sich entlang der kristallographischen *x*-Achse alternierend stapeln (Abbildung 1 A).

Das Molekülgerüst des 9,10-Diphenyltetrabenzo[*a,c,h,j*]anthracen-Dianions ist in seinem $\{(\text{DME})\text{Li}^+\}$ -Kontaktionenpaar vergleichbar drastisch verzerrt wie die des Tetraphenylethen-Dianions,^[4a] des 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol-Dianions^[4b] oder des Rubren-Tetraanions^[4c] in ihren Alkalimetallkation-Aggregaten, welche wie das hier vorgestellte Solvens-umhüllt (Abbildung 1 B) und daher kinetisch stabilisiert sind. Aus dem zentralen und in der Ausgangsverbindung

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Gharagozloo-Hubmann, Dr. M. Sievert

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Dr. Z. Havlas

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingovo Nam 2, CS-16610 Prag (Tschechische Republik)

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 151. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Höchstleistungs-Rechenzentrum Stuttgart gefördert. – 150. Mitteilung: H. Bock, „Fascinating Silicon Chemistry – Retrospection and Perspectives“ in *Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), WILEY-VCH, in Vorbereitung.