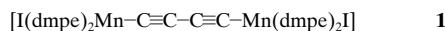


**Elektronische Kommunikation in
C₄-verbrückten zweikernigen
Komplexen mit paramagnetischen
Diphosphanmangan-Endgruppen****

Sohrab Kheradmandan, Katja Heinze,
Helmut W. Schmalle und Heinz Berke*

Professor Helmut Werner
zum 65. Geburtstag gewidmet

Zweikernige, über lineare, ungesättigte Kohlenstoffketten verknüpfte Metallkomplexe $[L_nMC_xML_n]$ sind als Bausteine für die Synthese neuer eindimensionaler Materialien von außergewöhnlichem Interesse.^[1] Die elektronischen und optischen Eigenschaften der molekularen Vorstufen, wie Metall-Metall-Wechselwirkungen in gemischtautiven Verbindungen, Elektronendelokalisierung und Konjugation innerhalb der Kohlenstoffkette, sind für die Vorhersage und Optimierung von Bulkeigenschaften polymerer Materialien, wie nichtlineare optische (NLO-) Eigenschaften,^[2] elektrische Leitfähigkeit^[3] oder magnetische, kooperative Effekte,^[4] von großer Bedeutung. Am häufigsten finden sich in der Literatur Komplexe, die eine Kette mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen aufweisen ($x=2$,^[5] 4,^[6] ≥ 6 ,^[7]) seltener dagegen Ketten mit ungeradzahliger Zahl ($n=3$,^[8] 5^[9]). Die Metallzentren weisen zumeist eine d^8/d^8 -, d^6/d^6 -, d^5/d^6 - oder d^5/d^5 -Elektronenkonfiguration auf.^[10] Paramagnetische Komplexe sollten polarisierbarer sein, da sie in der Regel kleinere SOMO/LUMO-Lücken aufweisen – eine wichtige Voraussetzung z. B. für NLO-Eigenschaften.^[2] Wir beschreiben hier Synthese, Eigenschaften und Strukturen der paramagnetischen zweikernigen Mn^{II}-Verbindung **1** (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan) und ihrer Ein- und Zweielektronenoxidationsprodukte **1**⁺ und **1**²⁺.

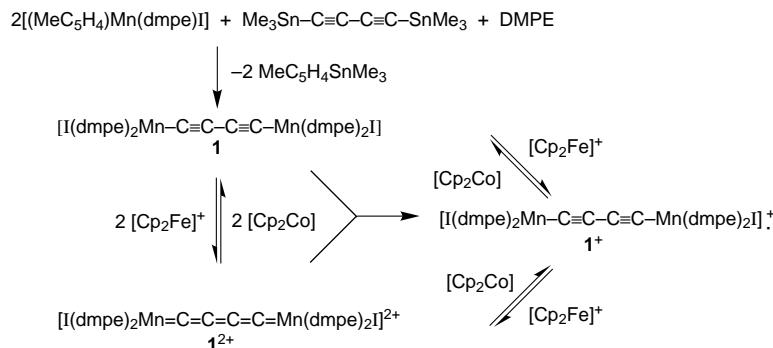


Entsprechend Schema 1 erhält man aus $[MeCpMn(dmpe)_2I]$ ^[18a] und einem halben Äquivalent Bis(trimethylstan-

[*] Prof. Dr. H. Berke, S. Kheradmandan, Dr. K. Heinze,
Dr. H. W. Schmalle
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-635-6802
E-mail: hberke@aci.unizh.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Swiss National Science Foundation (SNSF) gefördert. Wir danken Dr. Vassily V. Krivykh für präparative Vorarbeiten.

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



Schema 1. Synthese der zweikernigen Komplexe **1**, **1**⁺ und **1**²⁺.

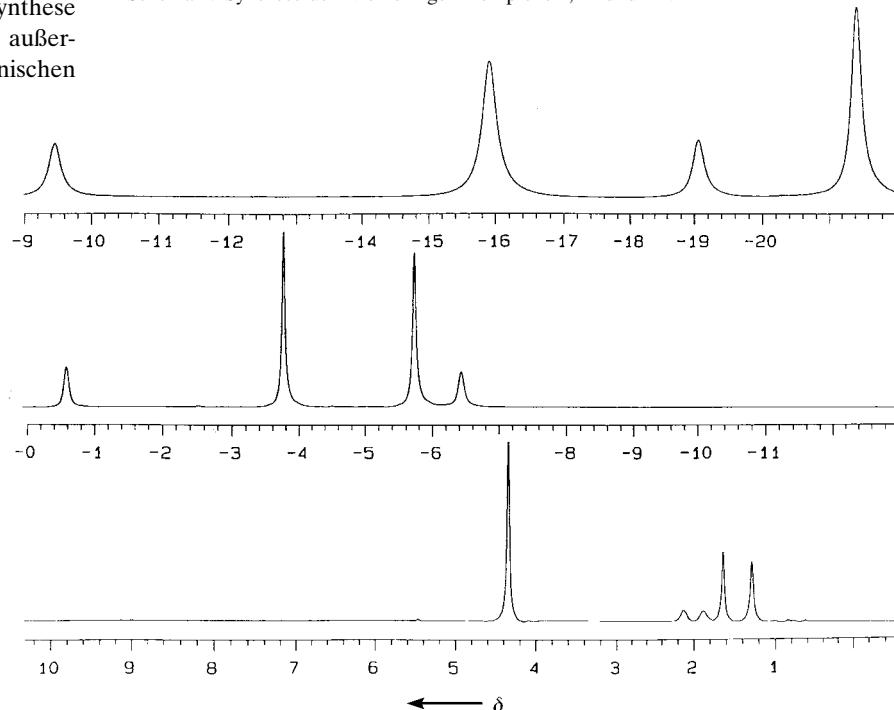


Abbildung 1. 1H -NMR-Spektren (25 °C) der Komplexe **1** (oben), **1**[PF₆] (Mitte) und **1**[PF₆]₂ (unten).

nyl)-1,3-butadiin in Gegenwart von DMPE den grünen d⁵-Low-spin-Mn^{II}-Komplex **1** in 70 % Ausbeute. Der Low-spin-Charakter von **1** wird durch die 1H -PNMR-Spektren belegt: Die Signale der Methyl- und Methylenprotonen der DMPE-Liganden erscheinen in für Low-spin-[Mn^{II}(dmpe)₂]-Komplexe typischen Bereichen (Abbildung 1).^[11]

Die lineare Abhängigkeit der Signallagen von der Temperatur entspricht im beobachteten Temperaturbereich (-90 bis 25 °C) dem Curie-Weiss-Gesetz. Wie theoretisch für den isolobalen Komplex $[Cp(CO)_2Mn-C\equiv C-C\equiv C-Mn(CO)_2Cp]$ vorhergesagt wurde^[12] und anhand eigener Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen am Modellkomplex $[I(PH_3)_4Mn-C\equiv C-C\equiv C-Mn(PH_3)_4I]$ bestätigt werden konnte, weist **1** einen Triplett-Grundzustand auf (Abbildung 2).^[13]

Die beiden Elektronen besetzen nahezu entartete, orthogonale π -Molekülorbitale, die sich über die C₄-Kette und die Manganzentren erstrecken, mit parallelem Spin. Diese Interpretation bestätigen die 1H -PNMR-Spektren (Abbildung 1), da die Signale wesentlich stärker paramagnetisch verschoben sind als die des Komplexes **1**⁺, für den nur ein ungepaartes Elektron anzunehmen ist (siehe unten). Im Elektronenspek-

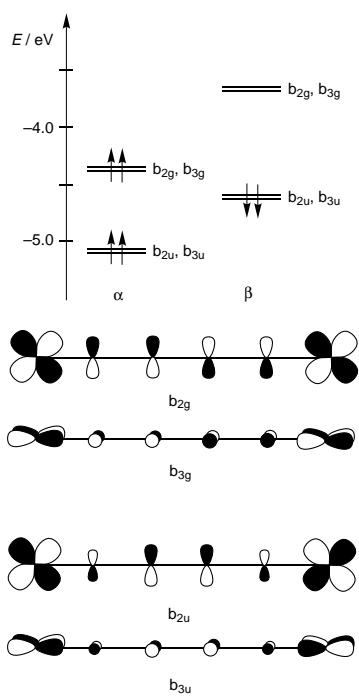
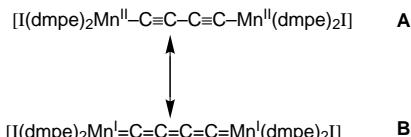


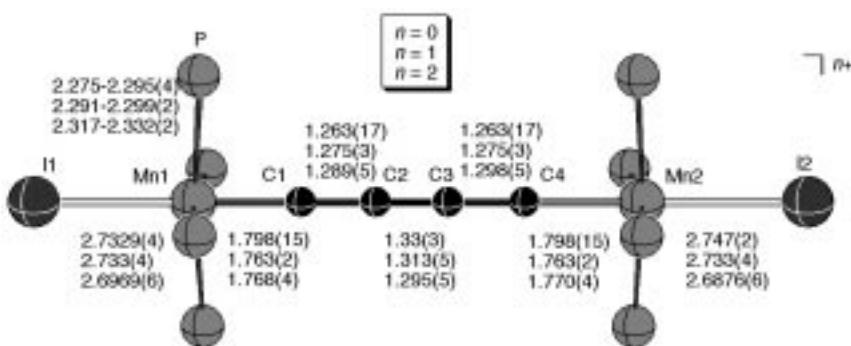
Abbildung 2. Grenzorbitale des Modellkomplexes $[I(PH_3)_4Mn-C\equiv C-C\equiv C-Mn(PH_3)_4I]$ (in D_{2h} -Symmetrie). Darstellung der α - und β -Spin-separierten Orbitale. Es treten Paare von nahezu entarteten b_2 - und b_3 -Funktionen auf.

trum beobachtet man eine intensive Absorptionsbande bei 908 nm, die wahrscheinlich dem energieärmsten spin- und symmetrieerlaubten Übergang entspricht (Abbildung 2; $b_{2u}/b_{3u} \rightarrow b_{2g}/b_{3g}$). Im IR-Spektrum erscheinen die $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ -Banden bei 2127 und 1805 cm^{-1} , was mit der Beschreibung der C_4 -Kette als Bisacetylid (**A**) übereinstimmt (Schema 2). Dies



Schema 2. Grenzstrukturen von **1**.

wird vermutlich auch durch die im Festkörper^[14] gefundenen alternierenden C-C-Bindungslängen belegt, welche allerdings für **1** relativ hohe Standardabweichungen aufweisen und daher keine gesicherte Aussage ermöglichen (Schema 3).



Schema 3. Schematische Darstellung der Molekülstrukturen von **1**, **1**[PF₆] und **1**[BPh₄]₂ (ohne Anionen und Solvensmoleküle; die dmpe-Liganden sind als P dargestellt).

Eine gewisse Beteiligung der Cumulen-Grenzstruktur **B** (Schema 2) zeigt sich ferner in den im Vergleich zu den im *trans*-[(PhC≡C)₂Mn(dmpe)₂]-Komplex^[11a] ermittelten kleineren Mn-C- und größeren C≡C-Abständen.

Cyclovoltammetrisch lässt sich **1** in zwei Schritten zum Monokation **1**⁺ bzw. zum Dikation **1**²⁺ oxidieren.^[15] Die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Redoxprozessen von 0.63 V beruht auf starken Austauschwechselwirkungen zwischen den Manganzentren, die durch die Orbitale der C_4 -Brücke vermittelt wird. Die thermodynamische Stabilisierung der gemischtvalenten Verbindung **1**⁺ bezüglich einer Disproportionierung in **1** und **1**²⁺ wird durch die große Komproportionierungskonstante^[16] $K_C = 5.4 \times 10^{10}$ belegt. Die eindimensionale C_4 -Kette dient in **1**⁺ offenbar als molekularer Draht, um das ungepaarte Elektron von einem Manganzentrum zum anderen zu übertragen. Für ähnliche C_4 -verbrückte Dimetallkomplexe wurden K_C -Werte zwischen 10^8 und 10^{12} gefunden.^[6]

Chemisch kann **1** mit zwei Äquivalenten Ferrociniumsalz zu dem roten, diamagnetischen Dikation **1**²⁺ oxidiert werden (Schema 1). Im ¹H-NMR-Spektrum treten die Signale der Ligandprotonen im diamagnetischen Bereich auf (Abbildung 1). Das IR-Spektrum von **1**²⁺ zeigt eine breite Bande bei 1607 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ -Bereich), woraus man schließen kann, daß die cumulenartige Grenzformel die Struktur am besten wiedergibt. In Einklang damit zeigt die Röntgenstrukturanalyse^[14] von **1**[BPh₄]₂ nahezu ausgeglichene C-C-Bindungslängen (Schema 3). Für den Elektronenhaushalt bedeutet dies, daß im wesentlichen der Brückenligand vom Bisacetylen zum Cumulen oxidiert worden ist und daß die Metallzentren ihre formale Oxidationsstufe + II beibehalten. In einer MO-Beschreibung erstreckt sich das relevante Orbital über beide Metallezentren und den Liganden (Abbildung 2).

Durch Komproportionierung von **1** und **1**²⁺ oder durch Oxidation von **1** bzw. Reduktion von **1**²⁺ erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute den gemischtvalenten, blauen Komplex **1**⁺. Die ¹H-NMR-Spektren belegen den Paramagnetismus von **1**⁺ und zeigen im Temperaturbereich -90 bis $+21^\circ\text{C}$ Curie-Weiss-Verhalten. Die Tatsache, daß nur ein Signalsatz für die Protonen der dmpe-Liganden gefunden wird (Abbildung 1), belegt, daß auf der NMR-Zeitskala (10^{-6} s) bis -90°C beide Endgruppen äquivalent sind. Im Festkörper weist **1**[PF₆] bei 200 K ein magnetisches Moment von $1.99\mu_B$ auf, das bis 5 K auf $1.66\mu_B$ abfällt. Dies ist wahrscheinlich auf intermolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen. Im ESR-Spektrum beobachtet man eine breite

Absorption bei $g \approx 1.83$ ohne erkennbare Hyperfeinkopplung, im Unterschied zu einkernigen Low-spin-[Mn(dmpe)₂]-Komplexen,^[11] was darauf hindeutet, daß sich das System auf der ESR-Zeitskala (10^{-9} s) im schnellen Austausch befindet. Im IR-Spektrum sind die $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ -Absorptionen nur geringfügig gegenüber denen des Neutralkomplexes **1** verschoben (2123 und 1805 cm^{-1}). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß auf der IR-Zeitskala (10^{-13} s) die Valenzen lokalisiert sind und daher eine Überlagerung der Spektren von **1** (2127 und 1805 cm^{-1})

und $\mathbf{1}^{2+}$ (keine $\tilde{\nu}_{C=C}$ -Banden) beobachtet wird. Die optischen Absorptionsspektren zeigen intensive Charge-Transfer-Banden bei 378, 422 und 575 nm ähnlich wie **1** und $\mathbf{1}^{2+}$; im NIR-Spektrum findet man eine weitere Absorptionsbande bei etwa 1610 nm, die weder im Spektrum der Neutralverbindung **1**, noch in dem von $\mathbf{1}^{2+}$ auftritt. Aufgrund der geringen Energie, der geringen Intensität ($\epsilon \approx 2470 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und der relativ hohen Halbwertsbreite ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 2070 \text{ cm}^{-1}$) kann diese Bande einem Intervalenzübergang^[16] zugeordnet werden. Die elektronische Kopplungskonstante H_{AB} beträgt damit etwa 500 cm⁻¹ ($d_{\text{MnMn}} \approx 7.4 \text{ Å}$) und die Geschwindigkeitskonstante für den thermischen Elektronentransfer etwa $10^9 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ^[16] was mit der Interpretation der ESR- und IR-Daten in Einklang ist. Die Struktur von **1**[PF₆] im Festkörper^[14] ist inversionssymmetrisch, die beiden [Mn(dmpe)₂]-Fragmente sind damit kristallographisch identisch und stehen perfekt ekliptisch. Die I-Mn-C-C-C-Mn-I-Kette ist nahezu linear; die C-C-Bindungslängen liegen zwischen denen von **1** und $\mathbf{1}^{2+}$. Aufgrund der gesammelten spektroskopischen Daten lässt sich **1**⁺ als gemischtvalente Verbindung der Klasse II^[16] beschreiben.

Mit der Herstellung der Komplexe **1**, **1**⁺ und $\mathbf{1}^{2+}$, die zwei, ein bzw. kein ungepaartes Elektron aufweisen, ist ein weiterer Schritt in Richtung des rationalen Designs polymerer, eindimensionaler, leitfähiger oder NLO-aktiver Materialien getan. Sowohl der Neutralkomplex **1**, als auch die gemischtvalente Verbindung **1**⁺ weisen halbgefüllte Energieniveaus mit leicht beweglichen Elektronen auf. Dies – auf eine polymere Struktur erweitert – sollte zu halbgefüllten Energiebändern führen.^[17] Die Komplexe **1**, **1**⁺ und $\mathbf{1}^{2+}$ sollten, da sie über ihre potentielle Verknüpfungsstelle mit weiteren C_x-Fragmenten verknüpft werden können, als Bausteine für definierte Oligo- und Polymere verwendbar sein.

Experimentelles

1: Unter Stickstoff wurde eine Lösung von [MeCpMn(dmpe)I]^[18a] (0.411 g, 1.0 mmol) in THF (20 mL) zu einer Lösung von 1,4-Bis(trimethylstannyl)-1,3-butadiin^[18b] (0.188 g, 0.5 mmol) in THF (10 mL) gegeben, wobei die Lösung dunkelviolett wurde. Nach 10 min wurde 1,2-Bis(dimethylphosphoryl)ethan^[18c] (0.150 g, 1.0 mmol) in THF (5 mL) zugegeben. Nach 45 min wurde das Lösungsmittel entfernt, der verbliebene dunkelgrüne Feststoff mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus Benzol/Pentan bei -30°C lieferte grüne Kristalle von **1** (0.354 g, 0.35 mmol, 70%). ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C, TMS): $\delta = -21.35$ (br., 24H, CH₃), -19.20 (br., 8H, CH₂), -15.88 (br., 24H, CH₃), -9.45 (br., 8H, CH₂); ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]Toluol, -90°C , TMS): $\delta = -35.24$ (br., 24H, CH₃), -31.08 (br., 8H, CH₂), -25.05 (br., 24H, CH₃), -16.16 (br., 8H, CH₂); ³¹P-NMR (121.471 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C, 85proz. H₃PO₄ (ext.)): $\delta = -50.0$ (br.); ³¹P-NMR (121.471 MHz, [D₈]Toluol, -80°C , 85proz. H₃PO₄ (ext.)): $\delta = -49.3$ (s); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2127$ (s), 1805 (s) (C≡C), 940 (s), 927 (s) (P—C) cm⁻¹; UV/Vis/NIR (Toluol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 390$ (40430), 504 (3820), 572 (4960), 908 (39360), 1164 (1400); ESR (Toluol, 100 K): $g_{\perp} = 2.045$, $A_{\perp} (^{55}\text{Mn}) = 115 \text{ G}$; ¹C,H-Analyse (%): ber. für C₂₈H₆₄I₂Mn₂P₈ (1012.297): C 33.22, H 6.37; gef.: C 33.37, H 5.99.

1[PF₆]₂: Unter Stickstoff wurde eine Lösung von **1** (0.101 g, 0.10 mmol) und [Cp₂Fe][PF₆] (0.066 g, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) 15 min gerührt. Die kirschrote Lösung wurde durch eine P4-Fritte filtriert, auf 5 mL eingeeignet und mit kaltem Et₂O versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde mehrmals mit Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an **1**[PF₆]₂: 0.117 g, 0.09 mmol, 90%. ¹H-NMR (300 MHz, CD₃NO₂, 25 °C, TMS): $\delta = 1.30$ (br., 24H, CH₃), 1.65 (br., 24H, CH₃), 1.89 (br., 8H, CH₂), 2.24 (br., 8H, CH₂); ³¹P-NMR (121.471 MHz, CD₃NO₂, 21 °C, 85proz. H₃PO₄ (ext.)): $\delta = -56.64$ (br., PCH₃), -144.77 (sept., ¹J_{PF} = 714.11 Hz, PF₆⁻); ¹⁹F-NMR (282.324 MHz, CD₃NO₂, 30 °C, C₆H₅CF₃ (ext.)): $\delta = -74.04$ (d, ¹J_{PF} =

714.28 Hz, PF₆⁻); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2017$ (w), 1607 (br.) (C=C), 948 (s), 933 (s) (P—C), 846 (s) (P—F) cm⁻¹; C,H-Analyse (%): ber. für C₂₈H₆₄I₂Mn₂P₁₀ (1302.226): C 25.83, H 4.95; gef.: C 25.97, H 4.70.

1[BPh₄]₂: Eine Suspension von **1**[PF₆]₂ (0.052 g, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂/THF (30 mL/10 mL) wurde mit NaBPh₄ (0.027 g, 0.08 mmol) versetzt, wobei eine klare, kirschröte Lösung entstand. Nach 2 h wurde durch eine P4-Fritte filtriert, die Lösung auf 5 mL eingeeignet und mit kaltem Et₂O versetzt, wobei kupferfarbene Mikrokristalle ausfielen. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/THF lieferte **1**[BPh₄]₂ (0.060 g, 0.036 mmol, 90%). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 946$ (s), 930 (s) (P—C) cm⁻¹; UV/Vis/NIR (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 372$ (15 000), 404 (17 100), 555 (30 410), 688 (940, sh), 777 (430, sh), 997 nm (470, br.); CV (CH₃CN, [nBuN][PF₆], Ag/AgCl): $E_{1/2} = -0.020$ V (rev.), -0.655 V (quasi-rev.); C,H-Analyse (%): ber. für C₇₆H₁₀₄B₂I₂Mn₂P₈ (1650.773): C 55.29, H 6.35; gef.: C 55.37, H 6.01.

1[PF₆]: Unter Stickstoff wurde eine Lösung von **1** (0.051 g, 0.05 mmol) und **1**[PF₆]₂ (0.065 g, 0.05 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) 15 h gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde durch eine P4-Fritte filtriert, auf 5 mL eingeeignet und mit kaltem Et₂O versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde mehrmals mit Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O lieferte blauviolette **1**[PF₆] (0.104 g, 0.09 mmol, 90%). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C, TMS): $\delta = -6.46$ (br., 8H, CH₂), -5.77 (br., 24H, CH₃), -3.80 (br., 24H, CH₃), -0.65 (br., 8H, CH₂); ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, -90°C , TMS): $\delta = -11.13$ (br., 8H, CH₂), -9.32 (br., 24H, CH₃), -3.68 (br., 24H, CH₃), -1.59 (br., 8H, CH₂); ³¹P-NMR (121.471 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C, 85proz. H₃PO₄ (ext.)): $\delta = 42.99$ (s, PCH₃), -144.77 (sept., ¹J_{PF} = 714.11 Hz, PF₆⁻); ¹⁹F-NMR (282.324 MHz, CD₂Cl₂, 21 °C, C₆H₅CF₃ (ext.)): $\delta = -74.40$ (d, ¹J_{PF} = 718.8 Hz, PF₆⁻); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2123$ (s), 1805 (w) (C≡C), 945 (s), 931 (s) (P—C), 842 (s) (P—F) cm⁻¹; UV/Vis/NIR (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 378$ (56 280), 422 (50 450), 575 (45 480), 773 (4920) 997 (720), 1610 nm (2470); $\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_{\text{B}}$ (200 K), 1.82 μ_{B} (100 K), 1.66 μ_{B} (5 K); ESR (CH₂Cl₂, 100 K): $g \approx 1.83$; C,H-Analyse (%): ber. für C₂₈H₆₄I₂Mn₂P₉ (1157.298): C 29.06, H 5.57; gef.: C 29.31, H 5.27.

Eingegangen am 8. März 1999 [Z 13129]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2270–2273

Stichwörter: Alkinylkomplexe • Elektronentransfer • Gemischtvalente Verbindungen • Mangan • Metall-Metall-Wechselwirkungen

- a) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547–550, zit. Lit.; b) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690–691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673–674, zit. Lit.
- a) S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Mayers, J. W. Perry, G. Burhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632–635; b) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 6–20; c) W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, *363*, 58–60; d) T. Kamata, T. Fukaya, M. Mizuno, H. Matsuda, F. Mizukami, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 194–198; e) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195–242; f) C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *Polymer* **1987**, *28*, 553–555; g) W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 245–249.
- T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 886–908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 857–879.
- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923–950.
- a) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129–7138; b) M. Guillemot, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics* **1998**, *17*, 1928–1930; c) J. W. Seyler, W. Weng, Y. Zhou, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3802–3804; d) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775–788; e) J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 1202–1207; f) M. C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, M. Younus, A. J. P. White, D. J. Williams, N. N. Payne, L. Yellowlees, D. Beljonne, N. Chawdhury, R. H. Friend, *Organometallics* **1998**, *17*, 3034–3043; g) B. E. Woodworth, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129–7138.

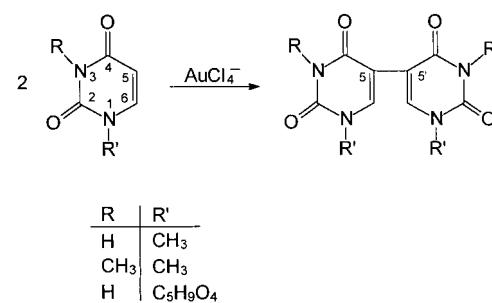
- Chem. Soc.* **1997**, *119*, 828–829; h) H. F. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188–190; i) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Toda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 291–292; j) K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101–108; k) K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319–327.
- [7] a) M. Brady, W. Weng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2655–2656; b) T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinsky, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 467–469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 414–416; c) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187–188; d) M. S. Khan, D. J. Schwartz, N. A. Pasha, A. K. Kakkar, B. Lin, P. R. Raithby, J. Lewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 121–124; e) S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. L. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 153–159; f) N. Chawdhury, A. Kohler, R. H. Friend, M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 722–727; g) M. C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, M. Younus, A. J. P. White, D. J. Williams, N. N. Payne, L. Yellowlees, D. Beljonne, N. Chawdhury, R. H. Friend, *Organometallics* **1998**, *17*, 3034–3043.
- [8] W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 937–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 891–893.
- [9] W. Weng, T. Bartik, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2269–2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2199–2202.
- [10] Die verbrückende Kohlenstoffkette wird als dianionischer Ligand $[C_x]^{2-}$ angesehen.
- [11] a) V. V. Krivykh, I. E. Eremenko, D. Vaghini, I. A. Petruneko, D. L. Pountney, D. Unseld, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 111–114; b) G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1339–1348.
- [12] P. Belanzoni, N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1825–1835.
- [13] Da in allen Proben von **1** variable geringe Mengen von $[\text{MnI}_2(\text{dmpe})_2]$ vorlagen, wurden magnetische Momente von $3.7\text{--}4.6 \mu_B$ (295 K) gefunden. Dies ist größer, als für zwei nicht miteinander wechselwirkende Low-spin-Mn^{II}-Zentren ($\mu_{\text{spin-only}} = 2.45 \mu_B$) zu erwarten wäre. Eine Anpassung an ein Heisenberg-Modell mit $S_A = S_B = \frac{1}{2}$ war aufgrund der Verunreinigungen nicht möglich.
- [14] Kristallstrukturdaten: **1**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 9.101(1)$, $b = 17.387(2)$, $c = 14.025(2)$ Å, $\beta = 102.69(2)$, $Z = 4$, 3945 unabhängige Reflexe (Mo_{Ka} ; $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$); $R = 0.0662$, $R_w = 0.1520$ ($I = 2\sigma(I)$). **1[BPh₄]₂**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 25.418(1)$, $b = 12.5041(8)$, $c = 29.465(1)$ Å, $\beta = 113.931(5)$, $Z = 4$, 19875 unabhängige Reflexe (Mo_{Ka} ; $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$); $R = 0.0438$, $R_w = 0.0730$ ($I = 2\sigma(I)$). **1[PF₆]₂**: tetragonal, Raumgruppe $I4cm$; $a = 16.336(1)$, $c = 17.738(2)$ Å, $Z = 4$, 2959 unabhängige Reflexe (Mo_{Ka} ; $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$); $R = 0.0275$, $R_w = 0.0546$ ($I = 2\sigma(I)$). STOE-IPDS-Diffraktometer, $T = 193$ K, Lösung und Verfeinerung mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97.^[20] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118429 (**1**), -118430 (**1[PF₆]₂**) und -118431 (**1[BPh₄]₂**) 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).
- [15] Aufgrund der höheren Löslichkeit wurde das Cyclovoltammogramm von **1[BPh₄]₂** aufgenommen.
- [16] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–71; b) D. Unseld, V. V. Krivykh, K. Heinze, F. Wild, G. Artus, H. Schmalle, H. Berke, *Organometallics* **1999**, *18*, 1525–1541.
- [17] N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2521–2529.
- [18] a) F. H. Köhler, N. Hebedanz, G. Müller, U. Thewald, *Organometallics* **1987**, *6*, 115–125; b) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1998**; c) R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203–206.
- [19] Das ESR-Spektrum zeigt ein zusätzliches Signal für die High-spin-[MnI₂(dmpe)₂]-Verbindung bei $g \approx 7.2$.^[11b]
- [20] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.

5,5'-Diuracilspezies aus Uracil und $[\text{AuCl}_4]^-$: Nucleobasen-Dimerisierung durch ein Metall^{**}

Félix Zamora, Pilar Amo-Ochoa, Birgit Fischer, Arnd Schimanski und Bernhard Lippert*

Professor Dr. Friedo Huber zum 70. Geburtstag gewidmet

Photochemische Dimerisierungen von Pyrimidin-Nucleobasen werden im Hinblick auf deren mutagene und cancerogene Potential intensiv untersucht.^[1–3] So bildet Thymin je nach Bedingungen entweder Dimere vom Cyclobutan-Typ mit zweifacher C5,C5'- und C6,C6'-Verknüpfung oder solche des 6,4'-(Pyrimidin-2'-on)thymin-Typs mit C6,C4'-Bindungsbildung.^[1–3] Gemischte Thymin/Cytosin-Photoprodukte sind gleichfalls bekannt. Die Photolyse von 5-Bromuracil führt demgegenüber zu C5,C5'-Diuracil.^[4] Wir haben nun gefunden, daß sich C5,C5'-Diuracilprodukte in Gegenwart von $[\text{AuCl}_4]^-$ unter schonenden Bedingungen (H_2O , Raumtemperatur) und unter Ausschluß von Licht direkt aus Uracilbasen erhalten lassen (Schema 1). Unseres Wissens ist dies die erste



Schema 1.

Nucleobasendimerisierung, die durch eine Metallspezies bewerkstelligt wird. Sie erscheint uns im Hinblick auf die photosensibilisierende Wirkung von $[\text{AuCl}_4]^-$ auf DNA^[5] sowie die Möglichkeit der In-vivo-Oxidation antirheumatischer Au^I-Verbindungen zu Au^{III}^[6] von Interesse.

Laut ¹H-NMR-Spektroskopie reagiert Na[AuCl₄] mit 1-Methyluracil (1-MeUH; R = H, R' = CH₃) in D₂O (22 °C) im Verlauf von Stunden bis Tagen (pD-Wert sinkt) zu einer

[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dr. B. Fischer, Dr. A. Schimanski

Fachbereich Chemie der Universität

Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund

Fax: (+49) 231-755-3797

E-mail: lippert@pop.uni-dortmund.de

Dr. F. Zamora

Departamento de Química Inorgánica

Universidad Autónoma de Madrid

E-20049 Madrid (Spanien)

Dr. P. Amo-Ochoa

Departamento de Tecnología Industrial

Universidad Alfonso X El Sabio

Villanueva de la Cañada

E-28691 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der EU (HCM-Programm) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. S. Sheldrick sowie Frau Heike Mayer-Figge, Bochum, für die Hilfestellung bei der Aufnahme des Datensatzes für die Kristallstrukturanalyse sowie Frau Dipl.-Chem. Eva Freisinger, Dortmund, für die Erstellung der Tabellen.