

dung des Bisaddukts $[\text{Mn}(\text{OPPh}_3)_4(\text{O}_2\text{SI})_2]$ **1** addiert, reagiert das vermutlich intermediär auftretende $[\text{Mn}(\text{OAsPh}_3)_4\text{I}_2]$ mit SO_2 unter $\text{Ph}_3\text{AsO}/\text{SO}_2$ -Austausch zu „ $[\text{Mn}(\text{OAsPh}_3)_3\text{I}_2(\text{SO}_2)_2]$ “ **3**. Wichtiger noch ist die Beobachtung, daß das mangan gebundene SO_2 anscheinend aktiviert ist und Ph_3AsO leicht reduziert, wobei in einer komplizierten Reaktion **4** entsteht. Während die Reduktion von Organoarsan(v)-oxiden zu Organoarsan(III)-Verbindungen in stark sauren Medien wohl bekannt ist^[15], legen unsere Beobachtungen nahe, daß die Aktivierung von SO_2 durch das Metall diesen Vorgang stark unterstützt.

Eingegangen am 27. August,
ergänzte Fassung am 27. November 1986 [Z 1909]

- [1] D. S. Barratt, C. G. Benson, G. A. Gott, C. A. McAuliffe, S. P. Tanner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2661.
[2] G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1283.
[3] Röntgen-Strukturanalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsI}_2$, $M = 560.05$, $T = 293$ K, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 10.990(4)$, $b = 12.056(4)$, $c = 13.963(3)$ Å, $V = 1850.0$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{het.}} = 2.01$ Mg m⁻³, $F(000) = 1048$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.04$ mm⁻¹. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und verfeinert (SHELX). Anisotrope thermische Parameter für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome in berechneten Positionen. $R = 0.043$, $R_w = 0.051$ für $w = 0.6584/(\sigma^2(F_o) + 0.0005 F_o^2)$ für 2880 unabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[4] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 940–943.
[5] D. Van der Helm, *J. Cryst. Mol. Struct.* 3 (1973) 249.
[6] a) G. Y. Chao, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 727; b) 14 (1961) 940.
[7] H. Pritzkow, *Acta Crystallogr.* B31 (1975) 1589.
[8] F. H. Herbst, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2367.
[9] H. Hartl, S. Steidl, *Z. Naturforsch.* B32 (1977) 6.
[10] J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Mighelsen, *Acta Crystallogr.* B28 (1972) 1331.
[11] R. Frölich, K. F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 50.
[12] K. Henrick, C. L. Raston, A. H. White, S. B. Wild, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 2417.
[13] J. Willemsse, J. A. Cras, W. P. Bosman, J. J. Steggerda, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 99 (1980) 65.
[14] R. Kniep, H. D. Reski, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1982) L83.
[15] Siehe z. B. E. R. H. Jones, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1958, 294.

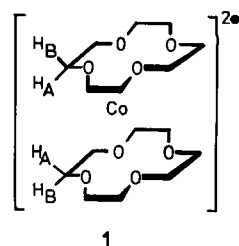
1D- und 2D-NMR-Untersuchungen zum Sprungmechanismus von Co^{II} -Ionen in [12]Krone-4-Stapeln**

Von Franz L. Dickert*, Wolfgang Gmeiner, Walter Gumbrecht und Harald Meißner

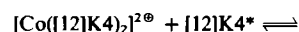
Dr. Heinz Kimmel zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Kronenether [12]Krone-4 ([12]K4) bildet mit zweiwertigen Metallionen wie Mg^{II} , Co^{II} , Ni^{II} und Fe^{II} Sandwichkomplexe^[1,2] der Zusammensetzung $[\text{M}^{\text{II}}([\text{12}]\text{K4})_2]^{2+}$. Die Protonen der CH_2 -Gruppen im koordinierten [12]K4 sind chemisch nicht äquivalent^[2], so daß sich trotz identischer Anordnung beider [12]K4-Liganden in Komplexen wie **1** zwei ¹H-NMR-Signale ergeben, die bei **1** aufgrund

des paramagnetischen Zentralions sehr große chemische Verschiebungen haben (Abb. 1, Signale A und B). Im ¹³C-NMR-Spektrum wird jedoch nur ein Signal^[2] beobachtet. Um schnelle Fluktuationsprozesse innerhalb der Liganden anzudeuten^[2], werden die chemisch jeweils äquivalenten Protonen in den Kronenethern durch Ringe symbolisiert (Abb. 3, Ringe A und B).



Bei Zugabe von freiem Kronenether [12]K4 zu einer Lösung von $[\text{Co}^{\text{II}}([\text{12}]\text{K4})_2][\text{ClO}_4]_2$ in deuteriertem Nitromethan macht sich der Ligandenaustausch [Gl. (a)] durch ¹H-NMR-Linienverbreiterungen bemerkbar (Abb. 1). Die Koordination von Nitromethan läßt sich ausschließen, da man für das Solvens nur ein ¹H-NMR-Signal erhält. Wie die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite dieses Signals zeigt, liegt auch kein schneller Austauschprozeß vor^[3]. Nach Leitfähigkeitsmessungen findet auch keine Koordination von Perchlorat-Ionen statt^[3].



1

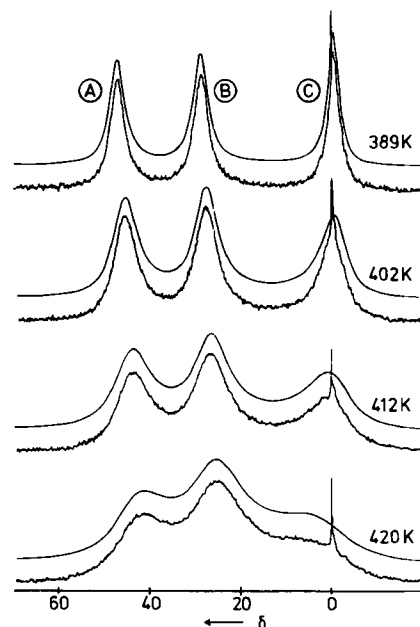
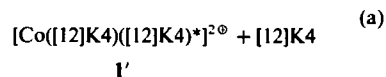


Abb. 1. Experimentelle und simulierte 100 MHz-¹H-NMR-Spektren von 0.4 M $[\text{Co}^{\text{II}}([\text{12}]\text{K4})_2][\text{ClO}_4]_2$ und 0.38 M [12]K4 in CD_3NO_2 . A, B: Signale von koordiniertem [12]K4; C: Signal von freiem [12]K4.

2D-¹H-Austausch-NMR-Spektren^[4,5] liefern über Kreuzsignale den Hinweis, zwischen welchen Resonanzlagen ein Transfer von Magnetisierung über einen chemischen Prozeß erfolgt (Abb. 2). Derartige Austauschprozesse werden durch reziproke Verweilzeiten charakterisiert. Die „Mischzeit“, der Zeitraum des Magnetisierungstransfers in der 2D-NMR-Spektroskopie, muß nun so ge-

* Prof. Dr. F. L. Dickert, Dipl.-Chem. W. Gmeiner, Dr. W. Gumbrecht, Dipl.-Chem. H. Meißner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. R. Benn, Mülheim an der Ruhr, danken wir für anregende Diskussionen.

wählt werden, daß sie größenordnungsmäßig mit der chemischen Verweilzeit übereinstimmt. Kreuzsignale, die bei Temperaturerhöhung zu beobachten sind, können auf diese Weise von Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE)-Signalen^[4] unterschieden werden. Bei paramagnetischen Komplexen wie 1 spielt zudem der NOE keine Rolle. Skalar-korrelierte Kreuzsignale können zwar an derartigen paramagnetischen Metallkomplexen prinzipiell auftreten^[6], doch nimmt deren Intensität mit zunehmender Linienverbreiterung ab. Daher sind die bei hohen Temperaturen auftretenden Kreuzsignale (Abb. 2) auf einen Austauschprozeß zurückzuführen.

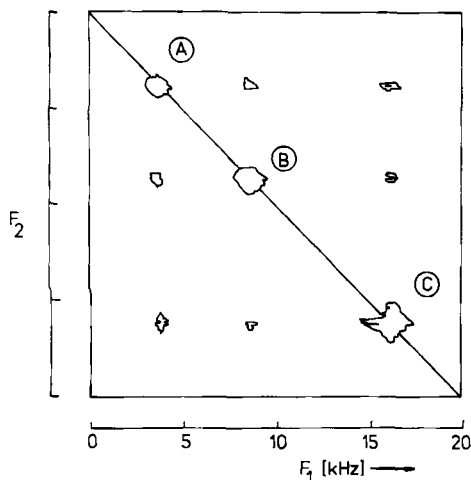


Abb. 2. 2D-¹H-Austausch-NMR-Spektrum (270 MHz) von 0.4 M $[\text{Co}^{\text{II}}([\text{12}]\text{K4})_2][\text{ClO}_4]_2$ und 0.4 M $[\text{12}]\text{K4}$ in CD_3NO_2 bei 140°C (Pulsfolge: $90^\circ-t_1-90^\circ-t_m-90^\circ-t_2$; Mischzeit $t_m = 1$ ms).

Erstaunlicherweise findet also nach den 2D-NMR-Daten (Abb. 2) sowie nach der Simulation der 1D-NMR-Spektren^[7,8] (Abb. 1) im System $1/[\text{12}]\text{K4}$ nicht nur ein Austauschprozeß zwischen freiem und koordiniertem Kronenether ($\text{A} \leftrightarrow \text{C}$ und $\text{B} \leftrightarrow \text{C}$), sondern auch zwischen den Magnetisierungen A und B statt ($\text{A} \leftrightarrow \text{B}$). Der Gleichung (a) zugrundeliegende Mechanismus verläuft somit nicht nach der einfachen Vorstellung, daß die Sauerstoffatome eines koordinierten $[\text{12}]\text{K4}$ Zahn auf Zahn durch den freien Kronenether ersetzt werden.

Die experimentellen Befunde können am besten erklärt werden, wenn man eine stapelförmige Aggregation zwischen dem Komplex 1 und freiem $[\text{12}]\text{K4}$ annimmt (Abb. 3). Hierfür spricht auch das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für die Dissoziation des Komplexes in Nitromethan^[2], das erstaunlicherweise bereits bei relativ kleinen Konzentrationen (0.1 M) von Komplex und freiem Kronenether beobachtet wird. Danach kann unter den Bedingungen der Messung der ¹H-NMR-Spektren in Abbildung 1 und 2 auf eine praktisch quantitative Assoziation von Komplex und freiem Kronenether geschlossen werden. Der in Abbildung 3 dargestellte Strukturvorschlag ist topologisch am wahrscheinlichsten, da so eine optimale disperse Wechselwirkung zwischen Komplex und freiem Liganden gewährleistet ist.

Die 1D- und 2D-NMR-Spektren (Abb. 1 und 2) können gedeutet werden, wenn man annimmt, daß das Co^{II} -Ion bei der Ligandenaustauschreaktion [Gl. (a)] durch den Stapel der Kronenetherringe „hindurchspringt“. So wird der obere, freie $[\text{12}]\text{K4}$ gebunden und der untere, koordinierte freigesetzt. Dies erklärt auch den Austauschprozeß zwischen den Magnetisierungen A und B.

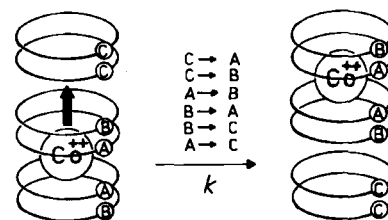


Abb. 3. Stapelbildung und Sprungmechanismus für das System $[\text{Co}^{\text{II}}([\text{12}]\text{K4})_2]^{2+}/[\text{12}]\text{K4}$.

Alternativ zu diesem Modell könnte man Komplexe niedriger Koordinationszahl als Zwischenstufe vorschlagen, in denen ein Kronenether nur über ein Sauerstoffatom koordiniert. Damit ließe sich über ein Umklappen des Liganden ebenfalls eine Vertauschung von A und B realisieren. Ein einzähnig gebundener Ligand wird aber durch freien Kronenether leicht substituiert, wodurch kein Magnetisierungstransfer zwischen A und B mehr stattfindet.

Die exakten kinetischen Parameter können durch Spektrensimulation^[7,8] ermittelt werden (Abb. 1). Man erhält auf diesem Wege Geschwindigkeitskonstanten für die Sprünge der Co^{II} -Ionen im $[\text{12}]\text{K4}$ -Stapel (110°C: $k = 105 \pm 10 \text{ s}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 102 \pm 10 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\ddagger = 57 \pm 20 \text{ J/K mol}$).

Dieser Prozeß liefert über die Geschwindigkeitskonstante oder die Aktivierungsenthalpie ein sehr empfindliches Kriterium für den Hohlraumdurchmesser von Makrocyclen und den Ionendurchmesser. Eine unmittelbare Parallele ergibt sich zum Porenmechanismus^[9] beim Ionen-transfer durch Biomembranen. Dabei werden Ionen ebenfalls durch Röhren, die z. B. von dimerisiertem Gramicidin gebildet werden, unter Abstreifung der koordinierten Solvensmoleküle transportiert.

Eingegangen am 1. September,
veränderte Fassung am 30. Dezember 1986 [Z. 1914]

- [1] K. Meier, G. Rihs, *Angew. Chem.* 97 (1985) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 858.
- [2] F. L. Dickert, W. Gumbrecht, M. Waidhas, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1755.
- [3] W. Gmeiner, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- [4] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546.
- [5] R. Benn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 626.
- [6] W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 231.
- [7] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 430.
- [8] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.
- [9] E. Bamberg, P. Läuger, *J. Membrane Biol.* 11 (1973) 177.

Cooperative Effekte bei der Phasenumwandlung von Triethylcyclotriboroxan**

Von Roland Boese*, Michael Polk und Dieter Bläser

Bei vergleichenden Röntgen-Strukturuntersuchungen an Bor-Sauerstoff- und Bor-Stickstoffverbindungen stellten wir fest, daß Triethylcyclotriboroxan $1^{[1]}$ eine reversible Phasenumwandlung erster Ordnung bei -82°C (T_1 , Auf-

[*] Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. M. Polk, D. Bläser
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.