

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$. H-Atome sind nicht mit eingezzeichnet.

findet man eine Anordnung der O_3^- -Dipole in einem antiferroelektrischen Sinne, wobei jetzt die kürzesten intermolekularen O-O-Abstände (438.8 pm) zwischen terminalen Sauerstoffatomen vorliegen. Diese langen Abstände, die sicherlich darauf zurückzuführen sind, daß der Wirkungsradius des $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ions größer als der der Alkalimetall-Ionen ist, dürften nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen ausschließen.

Die Alkalimetallozonide zersetzen sich in einer exothermen Reaktion nach der Gleichung



wobei der Sauerstofftransport im Festkörper wahrscheinlich durch Übertragung von Sauerstoffatomen der O_3^- -Ionen auf zunächst an der Oberfläche gebildete Hyperoxid-Ionen vonstatten geht. Man kann sich leicht vorstellen, daß diese Reaktion aufgrund der größeren intermolekularen O-O-Abstände im Falle von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ erschwert und hierin die Erklärung für dessen unerwartet hohe thermische Stabilität zu suchen ist. Gestützt wird diese Interpretation dadurch, daß $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ sich nach einem anderen Mechanismus als die Alkalimetallozonide zerstetzt. MS- und DTA-/TG-Untersuchungen belegen, daß der erste Schritt ein oxidativer Angriff auf das Kation ist. Hierbei entsteht zunächst in exothermer Reaktion ebenfalls die oben erwähnte weiße, kristalline Substanz, die ab ca. 100°C in gasförmige Zersetzungprodukte, durch das Massenspektrum als $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, CO , O_2 , H_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, CH_3OH und $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (eventuell DMF) identifiziert, zerfällt.

Synthese und Strukturaufklärung von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$, belegen erstmals die Existenzfähigkeit des O_3^- -Ions in Gegenwart anderer als der Alkalimetall-Ionen. Die überraschend hohe Beständigkeit, die wesentlich von den intermolekularen O-O-Abständen mitbestimmt wird, liefert einen Ansatzpunkt, gezielt nach noch beständigeren Ozoniden zu suchen.

Eingegangen am 30. Mai 1988 [Z 2787]

[1] a) W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 54; Z. *Anorg. Allg. Chem.* 532 (1986) 37; M. Jansen, W. Hesse, *ibid.* 560 (1988) 47; H. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, W. Hesse, W. Schnick, *ibid.* 553 (1987) 179; b) W. Schnick, M. Jansen, *Rev. Chim. Miner.* 24 (1987) 446.

[2] Je 1 mmol KO_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in jeweils einem Schenkel eines H-Rohres mit Fritte vorgelegt. Anschließend wurden etwa 15 mL flüssiger Ammoniak auf jede Substanz aufkon-

densiert. Bei der Vermischung der roten KO_3 -Lösung und der farblosen $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$ -Lösung war eine Trübung durch ausfallendes KO_2 zu beobachten. Die nun vorliegende rote $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ -Lösung wurde über die Fritte des H-Rohres zurückdekantiert und so von dem sehr schwerlöslichen KO_2 getrennt. Nach langsamem Abdampfen des Ammoniaks blieben rote, transparente Kristalle von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ in praktisch quantitativer Ausbeute zurück.

[3] I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. M. McDonough, K. Hattori, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5640.

[4] $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$: $Pmmn$, $a = 850.96(25)$, $b = 689.95(32)$, $c = 544.39(16)$ pm (-90°C), $V = 319.63 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 1336 gemessene Reflexe mit $1^\circ < \theta < 26^\circ$, 175 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, anisotrop Verfeinerung (H-Atome isotrop), $R = 0.047$ für 38 freie Parameter, $R_w = 0.033$, $w = 2.79 / (\sigma^2(F))$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): N1-C1 150.0(5), N1-C2 150.7(5), O1-O2 128.6(4), O2-O2' 222.2(4), O2-O2' intermolekular 438.8(3); C2-N1-C1 109.5(1), C1-N1-C1 110.3(5), C2-N1-C2 108.4(4), O2-O1-O2' 119.5(5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53225, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

3- und 3,6-silylierte 2-Pyridinthiole: Neue raumerfüllende zweizähnige Liganden für ungewöhnliche Silber- und Kupfercluster**

Von Eric Block*, Michael Gernon, Hyunkyu Kang und
Jon Zubieta*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Thiolatliganden sind für die Herstellung maßgeschneideter Modelle der aktiven Zentren von Enzymen, neuer leitfähiger Materialien sowie strukturell ungewöhnlicher Metallkomplexe von großem aktuellem Interesse^[1]. Wie wir gezeigt haben, wird die Klasse der Thiolatliganden durch die Einführung einer oder mehrerer Silylgruppen in Methanthiol, Ethan-1,2-dithiol und Thiophenol beträchtlich bereichert; Beispiele sind neue Verbindungen wie 1-5^[2]. Wir haben diese Liste jetzt um die 3- und 3,6-silylier-



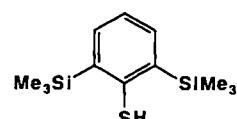
1

2

3



4

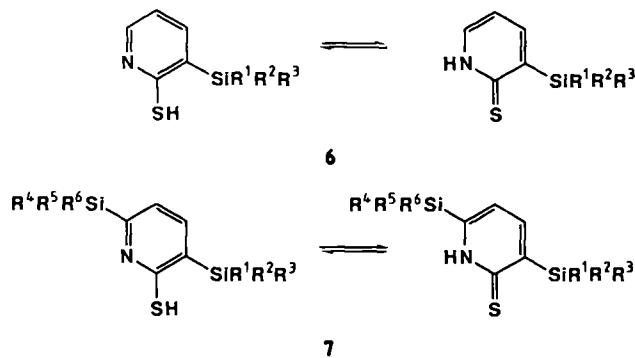


5

ten 2-Pyridinthiole 6 und 7 erweitert, die direkt aus der Stammverbindung hergestellt werden können und neuartige Cluster mit Cu^+ und Ag^+ ergeben. Zwar sind für Thiolatkomplexe von Cu^+ und Ag^+ Polymere und große Cluster charakteristisch^[1], doch vermindern sperrige Substituenten die Tendenz der Thiolateinheiten zur Verbrückung der Metallzentren, so daß Komplexe mit nur einem oder wenigen Kernen isoliert werden können^[3-5]. Der substituierte 2-Pyridinthiolatligand enthält sowohl eine sperrige Gruppe zur Unterdrückung der Aggregation als auch eine weitere Donorstelle, das Pyridin-N-Atom; beides sollte die

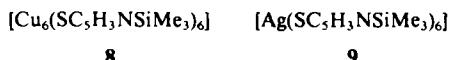
[*] Prof. E. Block, Prof. J. Zubieta, M. Gernon, H. Kang
Department of Chemistry
State University of New York
Albany, NY 12222 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, der National Science Foundation, dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Herman Frasch Foundation und der Société Nationale Elf Aquitaine gefördert.



	6	R¹, R²	R³	7	R⁴, R⁵	R⁶
a	Me	Me	Me	tBu	Me	tBu
b	Et	Et	Ph	tBu	Ph	tBu
c	Me	Ph	Me	Me	Et	Et

Koordinationsgeometrie stark beeinflussen. Ein weiterer Vorteil ist die Steuerung der Größe von R_3Si durch Variation von R. Die Komplexe **8** und **9**, über deren Synthese



und Struktur wir hier berichten, sind einzigartige Beispiele für die MS_2N -Koordination und für neue sechskernige Thiolatcluster dieser Metalle. Bezeichnenderweise reagiert das unsilylierte 2-Pyridinthiol mit Cu^+ und Ag^+ unter Bedingungen, die mit **6a** zu Clustern führen, lediglich zu Polymeren.

Durch Umsetzung von 2-Pyridinthiol mit Lithiumdiisopropylamid (LDA), Zugabe von Chlortrimethylsilan und anschließende Sublimation oder Umkristallisation aus Benzol ist **6a** in einer Eintopfreaktion in großen Mengen leicht zugänglich (Ausbeute 55%)^[6]. Analoge Reaktionsfolgen führen zu **6b** (45%) und **6c** (36%); mit dem stärker gehinderten *tert*-Butylchlordimethylsilan und *tert*-Butylchlordiphenylsilan werden überraschend die bis-silylierten Verbindungen **7a** (52%) bzw. **7b** (37%) erhalten^[6]. Behandeln von **6a** mit LDA und anschließend mit Chlortriethylsilan ergab die Bis-silylverbindung **7c** (28%)^[6].

Die ^{13}C -NMR-Daten von **6** und **7**^[6] deuten einen signifikanten Beitrag der Thioamidform an. Deuterierungsversuche sprechen eher für S-Silylierung von 2-Pyridinthiol, gefolgt von Deprotonierung an C-3^[7a] und Silylwanderung von S zu C^[7b], als für die direkte Bildung einer Dilithiospezies^[4].

Die Reaktionen des Liganden **6a** mit Cu^+ - und Ag^+ -Vorstufen liefern die isomorphen Produkte **8** bzw. **9**^[8]. Diese sechskernigen Komplexe weisen, wie in Abbildung 1 für **8** gezeigt, $2/m$ -Symmetrie auf mit Pseudo- C_3 -Achsen durch die Zentren der beiden M_3S_3 -Ringe. Die Gesamtgeometrie dieser beiden Cluster wird am besten in Anlehnung an die Struktur von Cyclophanen^[9] als molekulares Schaufelrad beschrieben. Als zylindrischer Radkörper fungieren die beiden M_3S_3 -Heterocyclen, und die sechs $-C_5H_3NSiMe_3$ -Fragmente der Liganden stellen die Schaufeln dar. Die M_3S_3 -Einheiten sind nicht planar, sondern kronenartig verformt und gestaffelt angeordnet.

Jeder der sechs substituierten Pyridinthiolatliganden ist an beiden M_3S_3 -Ringen beteiligt. Die Thiolat-Schwefelatome überbrücken benachbarte Metallatome unter Bildung der M_3S_3 -Ringe, während durch Koordination der

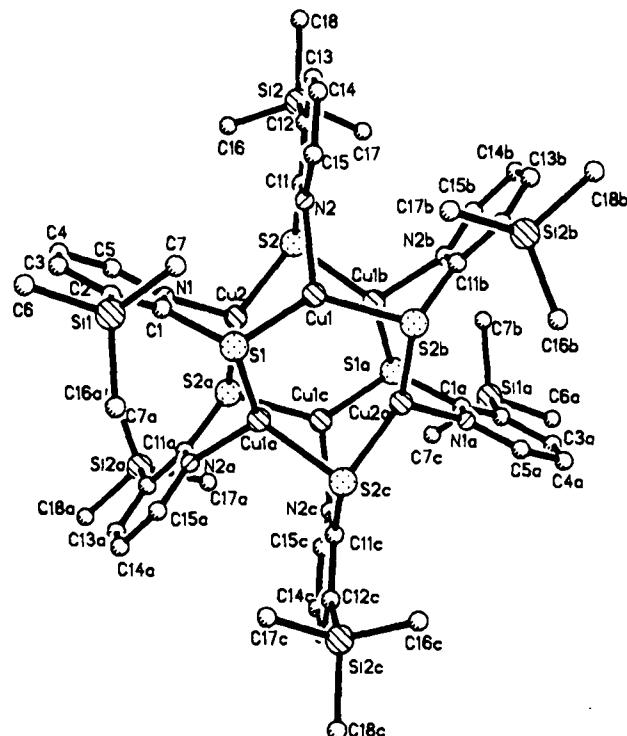


Abb. 1. ORTEP der Struktur von $[Cu_6(SC_5H_3NSiMe_3)_6]$ **8** im Kristall, Blickrichtung parallel zur Pseudo- C_3 -Achse durch die Zentren der Cu_3S_3 -Ringe. Wichtige Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cu1-S1 2.236(2), Cu1-S2b 2.254(2), Cu1-N2 2.041(5), Cu2-S2 2.245(2), Cu2-N1 2.019(9), Cu1-Cu2 3.139(1); S1-Cu1-N2 119.2(2), S1-Cu1-S2b 119.2(2), S2b-Cu1-N2 112.1(2), S2-Cu2-N1 119.2(1), S2-Cu2-S2a 113.3(1), Cu1-S1-Cu1a 82.6(1), Cu2-S2-Cu1b 88.5(1). – Für den isostrukturellen Silberkomplex **9** (nicht abgebildet) gilt: Ag1-S1 2.479(2), Ag1-S1b 2.479(2), Ag1-N2 2.312(9), Ag2-S2 2.474(2), Ag2-N1 2.300(6), Ag1-Ag2 3.323(1); S1-Ag1-N2 117.0(2), S1-Ag1-S1a 118.3(1), S1a-Ag1-N2 117.0(2), S2-Ag2-N1 118.6(2), S2-Ag2-S1b 124.8(2), Ag1-S1-Ag1a 83.9(1), Ag2-S2-Ag2a 77.4(1).

Pyridin-N-Atome an jedem Metallzentrum eine pseudo-trigonally-planare Geometrie realisiert wird. Die Abweichungen von der idealisierten trigonal-planaren Anordnung resultieren hauptsächlich aus der Nichtäquivalenz der Donatorgruppen in den MS_2N -Einheiten, zwischen denen keine signifikanten Metall-Metall-Wechselwirkungen zu verzeichnen sind ($Cu_1 \cdots Cu_2$ 3.139(1) \AA ; $Ag_1 \cdots Ag_2$ 3.323(1) \AA).

Während für anionische Cu^+ - und Ag^+ -Komplexe der Typen $[M(SR)_2]^{9[3]}$, $[M_5(SR)_6]^{9[10-12]}$ und $[M_5(SR)_7]^{29[13]}$ analoge Strukturen beschrieben worden sind, weisen neutrale homoleptische Cu^+ - und Ag^+ -Komplexe keine analogen Strukturen auf^[4, 5]; dies dürfte auf der ausgeprägten Tendenz von Ag^+ -Zentren beruhen, sekundäre Wechselwirkungen mit Thiolatdonoren einzugehen, so daß sich höhere Oligomere bilden^[5]. Der substituierte Pyridinthiolatligand wurde mit dem ausdrücklichen Ziel entworfen, sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren möglichst auszuschließen und die Bildung kleiner molekulärer Käfige zu begünstigen. Der sperrige Me_3Si -Rest verhindert die enge Annäherung der $[M(SR)]$ -Baueinheiten, die zur Bildung großer Oligomere oder polymerer Verbände unabdingbar ist, während die zusätzliche Ligandfunktion – das Pyridin-N-Atom – für die koordinative Absättigung der Metallatome sorgt, so daß sekundäre Wechselwirkungen unnötig werden.

Die strukturellen Konsequenzen des sterisch anspruchsvollen Me_3Si -Substituenten treten beim Vergleich der Ver-

bindungen **8** und **9** mit den Produkten der Reaktionen von Cu¹ und Ag¹ mit der Stammverbindung 2-Pyridinthiolat deutlich hervor. 2-Pyridinthiol bildet zwar mit Übergangsmetall-Kationen eine Vielfalt molekularer Komplexe^[14,15], doch entstehen mit Cu¹ und Ag¹ unter den Bedingungen der Synthese von **8** und **9** ausschließlich polymere Verbindungen. Die Isolierbarkeit der molekularen Cluster **8** und **9** ist daher auf die sterischen Auswirkungen des Me₃Si-Substituenten zurückzuführen.

Arbeitsvorschriften

6a: Eine Lösung von 2.2 g (20 mmol) 2-Pyridinthiol in 30 mL wasserfreiem THF wurde bei 0°C unter Argon langsam unter Rühren zu einer Lösung von LDA [aus 6.1 g (60 mmol) iPr₂NH und 25 mL einer 2.5 M nBuLi-Lösung (62 mmol)] in 100 mL THF gegeben. Diese Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt, mit 8.7 g (80 mmol) Me₃SiCl versetzt und weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL Wasser wurde im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in 200 mL CH₂Cl₂ aufgenommen, die organische Phase zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen und dann aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2.0 g (55%); Fp = 194–195°C (nach Sublimation bei 110°C/0.5 Torr).

9: Zugabe einer Lösung von 0.170 g (1 mmol) AgNO₃ in 10 mL Acetonitril zu einer Lösung von 0.183 g (1 mmol) **6a** in 10 mL Acetonitril, gefolgt von 0.101 g (1 mmol) Triethylamin, führte sofort zu einem weißen Niederschlag. Nach 15 h Rühren wurde die Lösung eingeengt, ein weißer Feststoff blieb zurück. Dessen Lösung in 7 mL CH₂Cl₂ wurde zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und das Filtrat langsamt mit 7 mL Acetonitril verdünnt. Im Verlauf einiger Tage bildeten sich schwach gelbe Kristalle, die aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert wurden. Ausbeute 0.152 g (52%); Zers. > 200°C.

8: Mit [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ in CH₃OH wurden unter gleichen Bedingungen nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH (3:1 v/v) orange, quaderförmige Kristalle erhalten. Ausbeute 75%; Zers. > 190°C.

Eingegangen am 4. Mai 1988 [Z 2741]

- [1] a) I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037; b) P. G. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [2] E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron* 44 (1988) 281, zit. Lit.
- [3] S. A. Koch, R. Fikar, M. Müller, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 24 (1984) 122.
- [4] B. K. Koo, E. Block, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* 7 (1988) 1397; E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.
- [5] K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 27 (1987) 1488.
- [6] **6a:** 55%; GC-MS: *m/z* 183 (*M*⁰, 14%), 168 (*M*⁰ – 15, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.59 (d, 1 H, *J* = 7.2 Hz), 7.56 (d, 1 H, *J* = 6.4 Hz), 6.76 (t, 1 H, *J* ≈ 6.6 Hz), 0.42 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.00 (C), 144.55 (CH), 144.10 (C), 137.13 (CH), 113.57 (CH), –1.31 (CH₃); IR (KBr): ν = 2850 (br), 1600, 1570, 1320, 1240, 1140, 1040, 850, 750 cm⁻¹. – **6b:** 45%; Fp = 135–136°C (sublimiert bei 130°C/0.1 Torr); GC-MS: *m/z* 225 (*M*⁰, 3%), 196 (10%), 168 (33%), 140 (37%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.56–7.52 (m, 2 H), 6.74 (t, 1 H, *J* ≈ 6.6 Hz), 1.07–0.92 (m, 15 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.35 (C), 145.80 (CH), 141.71 (C), 137.01 (CH), 113.31 (CH), 7.54, 2.67; IR (KBr): ν = 2900 (br), 1610, 1570, 1300, 1150, 1010, 730 cm⁻¹. – **6c:** 36%; Fp = 161–162°C (sublimiert bei 150°C/0.1 Torr); GC-MS: *m/z* 245 (*M*⁰, 21%), 230 (70%), 196 (39%), 168 (*M*⁰ – 77, 100%), 167 (*M*⁰ – 78, 96%), 152 (39%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.61–7.58 (m, 2 H), 7.46 (1 H, dd, *J* ≈ 6.5, 2.1 Hz), 7.38–7.35 (m, 3 H), 7.32 (dd, 1 H, *J* = 7.6, 2.1 Hz), 6.61 (t, 1 H, *J* = 6.6 Hz), 0.74 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.09 (C), 146.00 (CH), 142.54 (C), 137.57 (C), 137.46 (CH), 134.42 (CH), 129.11 (CH), 127.84 (CH), 113.40 (CH), 2.79 (CH₃); IR (KBr): ν = 2850, 1605, 1580, 1430, 1305, 1150 cm⁻¹. – **7a:** 52%; Fp = 174–175°C (sublimiert bei 165°C/0.1 mm); GC-MS: *m/z* 339 (*M*⁰, 4%), 282 (100%), 224 (57%), 210 (21%), 73 (38%), 57 (42%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.4 (br. s, 1 H), 7.46 (d, 1 H, *J* = 6.8 Hz), 6.72 (d, 1 H, *J* = 6.8 Hz), 1.00 (s, 9 H), 0.95 (s, 9 H), 0.41 (s, 6 H), 0.33 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 184.58 (C), 152.52 (C), 143.94 (CH), 142.69 (C), 119.84 (CH), 27.90 (CH₃), 26.24 (CH₃), 18.32 (C), 16.87 (C), –3.80 (CH₃), –7.16 (CH₃); IR (KBr): ν = 2950, 1570, 1550, 1470, 1290 cm⁻¹. – **7b:** 37%; Fp = 193–194°C; CI-MS: *m/z* 587 (*M*⁰); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.4 (br. s, 1 H), 7.60–7.30 (m, 21 H), 6.85 (d, 1 H, *J* = 6.7 Hz), 1.33 (s, 9 H), 1.22 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 185.34 (C), 150.45 (C), 146.83 (CH), 141.33 (C), 136.17 (CH), 136.11 (CH), 134.96 (C), 130.81 (CH), 129.71 (C), 128.94 (CH), 128.70 (CH), 127.56 (CH), 121.25 (CH), 30.65 (CH₃), 28.34 (CH₃), 19.08 (C), 18.84 (C); IR (KBr): ν = 3325, 2950, 1540, 1430, 1295, 1160, 1140, 1110, 740, 700 cm⁻¹. – **7c:** 28%; Fp = 126–127°C (sublimiert bei 120°C/0.1 mm); GC-MS: *m/z* 297 (*M*⁰, 34%), 282 (*M*⁰ – 15, 100%), 252 (42%),

224 (27%), 196 (38%), 73 (26%), 59 (33%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.7 (br. s, 1 H), 7.44 (d, 1 H, *J* = 6.5 Hz), 6.75 (dd, 1 H, *J* = 6.5, 2.5 Hz), 1.00 (t, 9 H, *J* = 7.4 Hz), 0.86 (q, 6 H, *J* = 7.4 Hz), 0.40 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 183.98 (C), 152.40 (C), 144.10 (C), 142.35 (CH), 7.04 (CH₃), 2.32 (CH₂), –1.39 (CH₃); IR (KBr): ν = 3120, 3000, 2850, 2800, 1580, 1560, 1300, 1250, 1160, 875, 860, 740 cm⁻¹. – **8:** ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.63 (d, 1 H), 7.25 (d, 1 H), 6.47 (t, 1 H), 0.43 (s, 9 H). – **9:** ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.55 (d, 1 H), 7.20 (d, 1 H), 6.45 (t, 1 H), 0.46 (s, 9 H). Für alle neuen Verbindungen liegen zufriedenstellende Elementaranalysen vor.

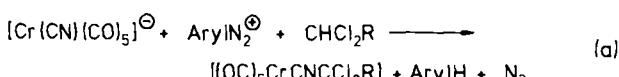
- [7] a) D. L. Comins, D. H. LaMunyon, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 773; b) A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3222.
- [8] **8 · CH₂Cl₂:** monoklin, Raumgruppe *A2/m*, *a* = 10.968(2), *b* = 20.123(4), *c* = 16.779(3) Å, *β* = 96.45(1)^o, *V* = 3679.9(12) Å³, *Z* = 2, *ρ_{ter}* = 1.33 g cm⁻³; 1787 Reflexe mit *F₀* ≥ 6σ(*F₀*), *Mo_{Kα}*, λ = 0.71073 Å, *R* = 0.0530, *R_w* = 0.0583 für 192 Parameter. Die Atome Cu2 und Cu2a liegen mit ihren Liganden in der kristallographischen Spiegelebene; wegen der dazu senkrechten, zwischen den beiden Cu₂S₁-Ringen durchlaufenden *C₂*-Achse sind weitere Positionen symmetrieequivalent. – **9 · CH₂Cl₂:** isomorph mit **8**, Raumgruppe *C2/m*, *a* = 17.201(3), *b* = 20.611(3), *c* = 10.977(2) Å, *β* = 95.46(1)^o, *V* = 3873.8(13) Å³, *Z* = 2, *ρ_{ter}* = 1.49 g cm⁻³; 2260 Reflexe mit *F₀* ≥ 6σ(*F₀*), *Mo_{Kα}*, λ = 0.71073 Å, *R* = 0.0561, *R_w* = 0.0654 für 189 Parameter. – Das mitkristallisierende CH₂Cl₂-Molekül ist bei **8** und **9** fehlgeordnet bezüglich einer Spiegelebene. – Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, 23°C, Graphitmonochromator, Nichtwasserstoffatome bei **8** und **9** anisotrop verfeinert.
- [9] P. M. Keehn in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. I, Academic Press, New York 1983, S. 69–239.
- [10] G. A. Bowmaker, L.-C. Tan, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1443.
- [11] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 68.
- [12] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* 3 (1984) 535.
- [13] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [14] S. G. Rosenfield, H. P. Buends, L. Gilmini, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2792.
- [15] A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Meah, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. B. Hursthorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 227; A. J. Deeming, M. N. Meah, P. A. Bates, M. B. Hursthorne, *ibid.* 1988, 235, zit. Lit.

Reaktionsweisen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom**

Von Gerhard Beck und Wolf P. Fehlhammer*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

In der radikalischen Alkylierung von Cyanokomplexen hatten wir unlängst einen Syntheseweg gefunden, auf dem α-Halogenalkylisocyanide in komplexstabilisierter Form überraschend einfach und gut zugänglich sind [Gl. (a), CHCl₂R als Solvens; R = H, Cl]^[1].



Überraschendes in Gestalt einer ungewöhnlichen Isocyanid-Reaktivität bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit der α-Chloratome fördert auch die jetzt am Beispiel von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom **1** (Schema 1) untersuchte Chemie komplexstabilisierter α-Halogenalkylisocyanide zutage. Zwar gelingt es in einigen Fällen, die Reaktion auf die Trichlormethylgruppe von **1** zu beschränken und so zu neuen funktionellen Isocyaniden zu kommen (vgl. Punkt 1), doch spielt sich das Gros der Reaktionen an beiden elektrophilen Zentren (C¹, C³) ab, d.h. der

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. G. Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, *Chem. Ber.* 120 (1987) 2031.