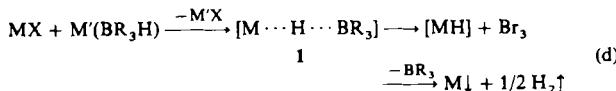


Abb. 1. a) Hauptreflex des Röntgendiffraktogramms der Fe-Co-Legierung (Tabelle 3, Nr. 3); unten: unbehandelte Originalprobe, oben: nach 2 h bei 400 °C ($\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Fe-Filter). b) Hauptreflex des Röntgendiffraktogramms eines Fe-Co-Gemenges; unten: unbehandelte Originalprobe, oben: nach 2 h bei 400 °C. $\times = \text{Fe}, \circ = \text{Co}$ ($\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Fe-Filter).

(Abstand zwischen den beiden äußersten Linien) beträgt 36 T – ein Wert, der auch bei einer erschmolzenen Vergleichsliegierung gefunden wurde, jedoch um 3 T größer ist als der für reines Fe.

Coreduktion von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln mit Hydroorganoboraten ermöglicht somit die Darstellung einphasiger, nahezu amorpher Zwei- und Mehrstofflegierungen (Tabelle 3).

Das Redoxpotential von Natriumhydrotriethylborat in THF (Leitsalz: NBu_4PF_6) wurde elektrochemisch zu -0.77 V bestimmt, entsprechend -0.62 V in $\text{H}_2\text{O}^{[11]}$. Je nach Metall-Ion läuft die Umsetzung zwischen Metallsalz und Hydrid demnach als Reduktion oder als Metathese ab. Die oben geschilderten Befunde lassen sich nach dem HSAB-Prinzip^[12] rationalisieren: Die Metall-Ionen M^{\oplus} treten als weiche Säuren mit der mittelharten Säure $\text{BR}_3^{[13]}$ um das weich basische Hydrid-Ion unter Bildung von 1 in Konkurrenz. Ist M^{\oplus} eine weichere Säure als BR_3 , geht das Hydrid auf M^{\oplus} über, das resultierende MH zerfällt spontan zu elementarem Metall und Wasserstoff [Gl. (d)].



Arbeitsvorschrift

Herstellung einer Fe-Co-Legierung aus FeCl_3 , CoCl_2 und LiBEt_3H in THF: Eine Lösung von 9.1 g (56 mmol) FeCl_3 und 3.1 g (24 mmol) CoCl_2 in 2.5 mL THF wird innerhalb von 5 h bei 23°C zu 150 mL einer 1.7 M Lösung von LiBEt_3H in THF unter Rühren getropft. Nach Röhren über Nacht wird die Fe-Co-Legierung von der klaren Reaktionslösung abgetrennt und zweimal mit je 200 mL THF gewaschen. Anschließend wird mit 300 mL Ethanol, dann mit einer Mischung aus 200 mL Ethanol und 200 mL THF bis zum Ende des Ausgasens gerührt. Man wäscht erneut zweimal mit je 200 mL THF und erhält nach Trocknen im Hochvakuum (10^{-3} mbar) 5.0 g Metalllegierungspulver (Tabelle 3, Nr. 3); Partikelgröße laut REM-Aufnahme 10–100 nm.

Eingegangen am 25. Oktober 1989 [Z 3607]

- [3] S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* 82 (1982) 153–208.
 - [4] N. Ibl, *Chem.-Ing.-Tech.* 36 (1964) 601–609.
 - [5] R. D. Rieke, *Organometallics* 2 (1983) 377.
 - [6] H. Bönnemann, B. Bodganović, D.O.S. 3541 633 vom 27. Mai 1989, Stu-
diengesellschaft Kohle mbH.
 - [7] R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. Bd. XII/3b,
S. 798.
 - [8] Für die Aufnahme und Interpretation der Röntgendiffraktogramme und
die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) danken wir Dr. G.
Block und E. Schauf, Gesellschaft für Systemtechnik mbH, Münchener
Straße 100, D-4300 Essen 1.
 - [9] E. A. Moelwyn-Hughes: *Physikalische Chemie*, Thieme, Stuttgart 1970,
S. 325.
 - [10] Für die Aufnahme und Interpretation der Mößbauer-Spektren danken wir
Prof. Dr. W. Keune und Dipl.-Ing. U. von Hörsien, Laboratorium für
Angewandte Physik, Universität-Gesamthochschule Duisburg.
 - [11] Dieses Ergebnis verdanken wir Prof. Dr. U. Kölle, Institut für Anorga-
nische und Elektrochemie, Technische Hochschule Aachen.
 - [12] HSAB (Hard and Soft Acids and Bases): R. G. Pearson, *Surv. Prog. Chem.*
5 (1969) 1–52.
 - [13] L. Kolditz (Hrsg.): *Anorganikum, Teil 1*, VEB Deutscher Verlag der Wis-
senschaften, Berlin 1981, S. 474.

Ein neuer Typ doppelter Calix[4]arene durch Verknüpfung der phenolischen Hydroxygruppen

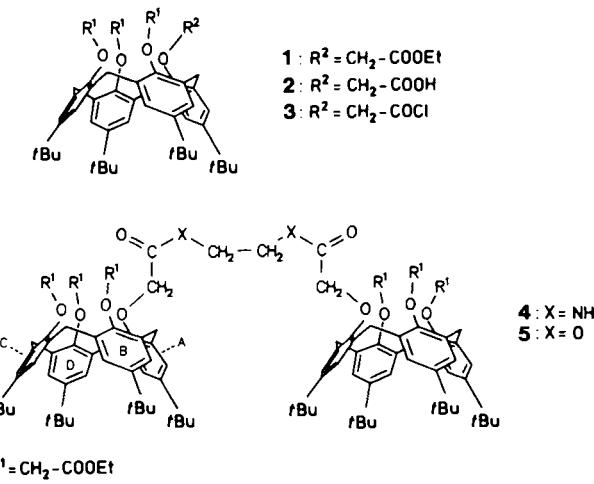
Von *M. Anthony McKervey**, *Michael Owens*,
Hans-Rolf Schulzen, *Walter Vogt* und *Volker Böhmer**

Calixarene sind makrocyclische Moleküle, in denen Phenolbausteine (in der Regel vier, sechs oder acht) über Methylenbrücken miteinander verbunden sind^[1]. Diese leicht zugänglichen Verbindungen^[2] können in vielfältiger Weise chemisch modifiziert werden^[3]. Ester-, Amid- und Ketondervative von Calix[4]arenen sind äußerst wirksame und sehr selektive Liganden für Alkalimetall-Ionen. Die mögliche Bedeutung solcher Komplexbildner reicht von rein analytischen (ionenselektive Elektroden, ionenselektive Feldeffekttransistoren) über medizinische Anwendungen (Komplexe mit langer Lebensdauer) bis zur Entsorgung von industriellen Abwässern und nuclearem Abfall.

Vor kurzem haben wir die ersten doppelten Calixarene beschrieben^[4], in denen zwei Calix[4]areneinheiten über ihre *p*-Positionen durch eine, zwei oder vier aliphatische Ketten verknüpft sind. Eine andere Möglichkeit, aus Calixarenen größere molekulare Systeme mit möglicherweise neuen Rezeptoreigenschaften aufzubauen, besteht darin, zwei oder mehr Calixareneinheiten über die phenolischen Hydroxygruppen zu verbinden. Der Tetraester **1** kann mit Trifluoresigsäure in Chloroform sehr selektiv zu der Triestermonsäure **2** hydrolysiert werden^[5], so daß eine anschließende Verknüpfung zweier Moleküle **2** über Amid- oder Esterbindungen möglich ist. Wir beschreiben hier die ersten Beispiele dieses neuen Typs von doppelten Calix[4]arenen^[6].

Die Säure 2 reagiert mit Thionylchlorid zum Säurechlorid 3, welches ohne weitere Reinigung mit Ethyldiamin in Benzol in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt wird. Man erhält so in 41 % Ausbeute das doppelte Calix[4]aren 4, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt^[7]. Die Signale für NH- ($\delta = 8.687$) und N-(CH₂)₂-N ($\delta = 3.638$) stehen im richtigen Intensitätsverhältnis zu denen der übrigen Protonen. Für die

[*] Prof. Dr. M. A. McKervey, M. Owens
Department of Chemistry, University College Cork (Ireland)
Prof. Dr. H.-R. Schulten
Fachhochschule Fresenius
Dambachtal 20, D-6200 Wiesbaden
Prof. Dr. W. Vogt, Dr. V. Böhmer
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 34, D-6500 Mainz



aromatischen Protonen und für die *tert*-Butylgruppen treten jeweils drei Signale (Verhältnis 1:2:1) auf, entsprechend den unterschiedlichen Phenolbausteinen A, B/D und C. Auch für die Ethylgruppen zeigt sich im Bereich der CH_2 -Protonen das richtige Verhältnis 1:2; zwei Quartette überlagern sich hier zu einem Multiplett mit dem Intensitätsverhältnis 2:6:7:5:3:1. Charakteristisch für die Struktur des Moleküls sind die $\text{O}-\text{CH}_2\text{-CO}$ -Protonen. Neben zwei Singulett (Bausteine A und C) sind die beiden Doublets des AB-Systems der diastereotopen Protonen an den Bausteinen B und D beweisend. Zwei sich jeweils überlagernde AX-Systeme für die beiden unterschiedlichen Typen von Ar- CH_2 -Ar-Protonen (A/B und D/A bzw. B/C und C/D) zeigen, daß die beiden Calix[4]areneinheiten nach wie vor in der Cone-Konformation fixiert sind.

Die Struktur von **4** wurde durch Massenspektrometrie weiter abgesichert. Schon im Elektronenionisationsmassenspektrum läßt sich der Molekülpeak M^{\oplus} , m/z 1953, mit einer relativen Häufigkeit von ca. 8% nachweisen. Mit der Feldionisationstechnik^[8] (FIMS) erhält man den Molekülpeak unter optimalen Bedingungen als Basispeak. Peaks bei 976.5 (für $M^{2\oplus}$) und 1867 (für $M^{\oplus} - 86$) sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Die Isotopenverteilung der registrierten Molekül-Ionen entspricht den berechneten Werten.

Im Felddesorptionsmassenspektrum^[8] (FDMS) bestätigen intensive Signale für die Ionen M^{\oplus} (m/z 1953) und $M^{\oplus} + \text{Na}$ (m/z 1976) eindeutig das Molekulargewicht. Zusätzlich ergeben sich bei höherer Emittertemperatur Peaks bei m/z 1867 und 1890, die wiederum auf die Abspaltung einer CH_2COOEt -Gruppe hinweisen. Interessanterweise findet sich kein Signal für das Ion $M^{2\oplus} + 2\text{Na}$, obwohl in Lösung ein solcher Komplex auftritt (siehe unten).

Versetzt man eine Lösung von **4** in CDCl_3 portionsweise mit einer Lösung von NaSCN in CD_3OD , so entstehen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst zusätzliche Signale für den Na^{\oplus} -Komplex. Das Spektrum wird wieder einfacher, wenn insgesamt 2 mol NaSCN pro mol **4** zugesetzt sind, und ändert sich dann nicht mehr. Das gleiche Spektrum erhält man, wenn man eine Lösung von **4** mit festem NaSCN schüttelt. Die spektralen Änderungen ähneln denen, die man beim Tetraester **1** mit NaSCN beobachtet^[9]. Besonders auffallend ist die Verschiebung der aromatischen Protonen nach tiefem Feld ($\delta = 7.04\text{--}7.07$) und die Verschiebung der $\text{O}-\text{CH}_2\text{-CO}$ -Protonen sowie des A-Teils der Ar- CH_2 -Ar-Protonen nach höherem Feld ($\delta \approx 4.5$). Der B-Teil wird dagegen zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 3.31$ bzw. 3.29). Die Ergebnisse zeigen, daß sich kinetisch stabile Komplexe bilden, wobei offensichtlich beide Calix[4]areneinheiten unabhängig voneinander je ein Na^{\oplus} -Ion aufnehmen^[9].

In Analogie zu **4** entsteht durch Umsetzung von **3** mit Ethylenglycol das doppelte Calixaren **5** mit einer Diesterbrücke. Unter Verwendung der kürzlich beschriebenen 1,3-Derivate von Calix[4]arenen^[10] sollten sich auch drei oder mehr Calix[4]areneinheiten gezielt linear miteinander verknüpfen lassen. Darüber hinaus untersuchen wir die Synthese von doppelten Calixarenen, in denen zwei Calix[4]areneinheiten über mehr als eine Ester- und/oder Amidbrücke verknüpft sind – ein Typ doppelter Calixarene, der für die Aufnahme von Kationen besonders gut präorganisiert sein sollte. Auf der Basis der leicht zugänglichen Calix[4]arene könnten so neue Wirtsmoleküle mit höherer Affinität und besserer Selektivität für Metall-Ionen erhalten werden.

Arbeitsvorschriften

- Eine Lösung von 5.01 g (5.05 mmol) **1** in 100 mL Chloroform wurde mit 0.2 mL Trifluoressigsäure versetzt und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Die Lösung wurde anschließend mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeignet. Der weiße, feste Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser 4.3 g (88%) **2** in Form farbloser Kristalle, $F_p = 166\text{--}169\text{ }^{\circ}\text{C}$. Korrekte Elementaranalyse.
- 3.86 g (4.0 mmol) **2** wurden mit 25 mL Thionylchlorid 2.5 h unter Rückfluß und Stickstoff erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids unter verminderndem Druck verblieb ein gelber Feststoff, der ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.
- Zu einer Lösung von 3.0 g (3.0 mmol) des Säurechlorids **3** in 100 mL trockenem Benzol wurde unter Rühren bei Raumtemperatur unter Stickstoff eine Lösung von 0.1 mL (0.09 g, 1.5 mmol) Ethylenamid und 1.0 mL (0.72 g, 7.0 mmol) Triethylamin in 200 mL trockenem Benzol getropft. Nach 24 h wurde vom gebildeten Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeignet. Der weiße, feste Rückstand ergab nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methanol/Essigester (2:3) und anschließendem Umkristallisieren aus Aceton 1.21 g (41%) **4** in Form farbloser Kristalle, $F_p = 250\text{--}253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Korrekte Elementaranalyse.

Ein eingegangen am 13. November 1989 [Z 3629]

- Übersichtsartikel über Calixarene: C. D. Gutsche, *Top. Curr. Chem.* **123** (1984) 1; *Prog. Macroyclic Chem.* **3** (1987) 93; C. D. Gutsche in J. F. Stoddart (Hrsg.): *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 1*, The Royal Society of Chemistry, London 1989.
- Vorschriften zur Synthese von Calix[4]-, Calix[6]- und Calix[8]arenen finden sich bei C. D. Gutsche, *Org. Synth.*, im Druck.
- In den leicht zugänglichen *p*-*tert*-Butylcalixarenen läßt sich z. B. die *tert*-Butylgruppe durch sehr unterschiedliche Substituenten ersetzen, beispielsweise durch SO_3H (S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2409), NO_2 (S. Shinkai, K. Araki, T. Tsubaki, T. Arimura, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 2297), $\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ (S. Shinkai, K. Araki, J. Shibata, O. Manabe, *ibid.* 1989, 195), $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (C. D. Gutsche, K. C. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6153) und $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (C. D. Gutsche, I. Alam, *Tetrahedron* **44** (1988) 4689). Umsetzung an den phenolischen Hydroxylgruppen führt z. B. zu Estern (F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. H. Ruhl, M.-J. Schwing, E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8681), Ketonen (G. Ferguson, B. Kaitner, M. A. McKervey, E. M. Seward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 587) und Amiden (A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Ugozzoli, *J. Inclusion Phenom.* **6** (1988) 119), die zur selektiven Komplexbildung bestimmter Alkali-Kationen fähig sind. Auch makrobicyclische Derivate wie „calixcrowns“ (C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1075) oder „calixspherands“ (D. N. Reinhoudt, D. J. Dijkstra, P. J. A. in't Veld, K. E. Bugge, S. Harkema, R. Ungaro, E. Ghidini, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4761) seien erwähnt. Schließlich sind auch die Methylengruppen einer Reaktion zugänglich, z. B. der Oxidation zu Ketogruppen (G. Görmar, K. Seiffarth, M. Schulz, J. Zimmermann, G. Flämig, *Makromol. Chem.*, im Druck). Diese wenigen Beispiele mögen die Vielfalt der Möglichkeiten verdeutlichen.
- V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, J. Vicens, Z. Asfari, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 1391.
- V. Böhmer, W. Vogt, S. J. Harris, R. G. Leonard, E. M. Collins, M. Deasy, M. A. McKervey, M. Owens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, im Druck.
- Auch andere Typen von Wirtsmolekülen wurden in ähnlicher Weise zu ditoppen Rezeptormolekülen kombiniert, z. B. Kronenether (G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski: *Macrocyclic Polyether Synthesis*, Springer, Berlin 1982, S. 34), Käfige aus quartären Ammoniumverbindungen (F. P.

- Schmidtchen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8249; Cyclophane (C.-F. Lai, K. Odashima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5179) und Cyclohexadecine (R. Breslow, N. Greenspoon, T. Guo, R. Zarzycki, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8296).

[7] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 3: $\delta = 7.143$ (s, 2 H; Ar – H), 7.133 (s, 2 H; Ar – H), 6.621 (d, $J_{\text{AB}} = 2.4$ Hz, 2 H; Ar – H), 6.526 (d, $J_{\text{AB}} = 2.4$ Hz, 2 H; Ar – H), 4.939 (s, 2 H; O – CH_2 – CO), 4.859 (d, $J_{\text{AB}} = 15.7$ Hz, 2 H; O – CH_AH_B – CO), 4.574 (s, 2 H; O – CH_2 – CO), 4.350 (d, $J_{\text{AB}} = 15.7$ Hz, 2 H; O – CH_AH_B – CO), 4.963 (d, $J_{\text{AB}} = 12.8$ Hz, 2 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 4.589 (d, $J_{\text{AB}} = 12.5$ Hz, 2 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 3.248 (d, $J_{\text{AB}} = 12.8$ Hz, 2 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 3.187 (d, $J_{\text{AB}} = 12.9$ Hz, 2 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 4.251 (q, $J = 7.2$ Hz, 4 H; O – CH_2 – CH_3), 4.208 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H; O – CH_2 – CH_3), 1.300 (t, $J = 6.7$ Hz, 6 H; O – CH_2 – CH_3), 1.285 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H; O – CH_2 – CH_3 , durch Überlagerung mit *tert*-Butyl gestört), 1.316 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.305 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.815 (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – 4: 8.687 (br. s, 2 H; – NH –); 6.789 (s, 4 H; ArH), 6.766 (s, 8 H; ArH), 6.695 (s, 4 H; ArH), 5.012 (d, $J_{\text{AB}} = 16.2$ Hz, 4 H; O – CH_AH_B – CO), 4.632 (d, $J_{\text{AB}} = 16.2$ Hz, 4 H; O – CH_AH_B – CO), 4.698 (s, 4 H; O – CH_2 – CO), 4.536 (s, 4 H; O – CH_2 – CO), 4.735 (d, $J_{\text{AB}} = 13.1$ Hz, 4 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 4.702 (d, $J_{\text{AB}} = 13.3$ Hz, 4 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 3.226 (d, $J_{\text{AB}} = 13.3$ Hz, 4 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 3.207 (d, $J_{\text{AB}} = 13.1$ Hz, 4 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 4.214 (q, $J = 7.1$ – 7.4 Hz, 8 H; CH_2 – CH_3), 4.177 (q, $J = 7.1$ – 7.4 Hz, 4 H; CH_2 – CH_3), 3.638 (br. s, 4 H; CH_2 – CH_2), 1.238 (t, $J = 7.1$ Hz, 18 H; CH_2 – CH_3), 1.087 (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.056 (s, 36 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.014 (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – 5: 6.753 (s, 8 H; ArH), 6.750 (s, 4 H; ArH), 6.744 (s, 4 H; ArH), 4.822 (s, 4 H; O – CH_2 – CO), 4.773 (s, 8 H; O – CH_2 – CO), 4.764 (s, 4 H; O – CH_2 – CO), 4.846 (d, $J_{\text{AB}} = 13.1$ Hz, 4 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 4.806 (d, $J_{\text{AB}} = 12.7$ Hz, 4 H; Ar – CH_AH_B – Ar), 4.323 (s, 4 H; CH_2 – CH_2), 4.177 (q, $J = 6.9$ Hz, 4 H; CH_2 – CH_3), 4.160 (q, $J = 7.0$ Hz, 8 H; CH_2 – CH_3), 3.169 (d, $J_{\text{AB}} = 13.0$ Hz, 4 H; Ar – CH_ACH_B – Ar), 3.161 (d, $J_{\text{AB}} = 12.9$ Hz, 4 H; Ar – CH_ACH_B – Ar), 1.254 (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H; CH_2 – CH_3), 1.241 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H; CH_2 – CH_3), 1.052 (s, 36 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.046 (s, 36 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

[8] Die experimentellen Bedingungen der FI- und der FDMS sind in ausführlich beschrieben bei H. D. Beckey, H.-R. Schulten, *Angew. Chem.* 87 (1975) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 403; H.-R. Schulten, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 32 (1979) 97. Als Lösungsmittel für die FDMS von 4 wurde Methanol verwendet.

[9] Vergleiche hierzu die Spektren des Tetra-*tert*-butylesterderivates: A. Arduini, A. Pochini, S. Reverberi, R. Ungaro, G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, *Tetrahedron* 42 (1986) 2089. Die Röntgenstrukturanalyse des K^{+} -Komplexes eines Tetramidderivates (A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Ugozzoli, *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 119) zeigt das K^{+} -Ion in einem hochsymmetrischen polaren Hohlraum, umgeben von acht Sauerstoffatomen (Ether- und Carbonylgruppen). Eine ähnliche Struktur ist für solche Komplexe auch in Lösung anzunehmen.

[10] E. M. Collins, M. A. McKervey, S. J. Harris, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* 1989, 372.

Lewis-Säure-induzierte Umwandlung eines terminalen Carbonylliganden: Synthese und Struktur des Alkincluster-Analogons $\{(\mu\text{-H})_3\text{Os}_3(\text{CO})_9[\mu_3,\eta^2\text{-C}(\text{OBC}_8\text{H}_{14})\text{B}(\text{Cl})]\}\text{**}$

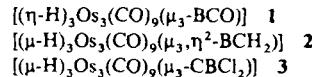
Von David P. Workman, Hai-Bin Deng
und Sheldon G. Shore*

Es ist bekannt, daß Lewis-Säuren das BCO-Fragment des Bor-triosmium-Clusters **1**^[1] durch elektrophile Addition an sein Sauerstoffatom aktivieren können^[2]. Bei der Reaktion von **1** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ wird die B-gebundene CO-Gruppe zur Methylengruppe reduziert, wobei das Vinylidenkomplex-Analogon **2** entsteht^[4]. Mit BCl_3 erhält man **3**, ein struktu-

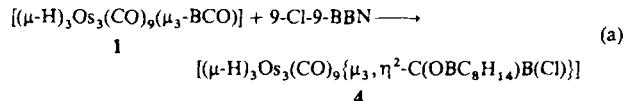
[*] Prof. S. G. Shore, Dr. D. P. Workman, H.-B. Deng
Department of Chemistry
The Ohio State University
Columbus, OH 43210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grants CHE 88-00515 und CHE 84-11630) gefördert. Die spektroskopischen Daten wurden am Ohio State University Campus Chemical Instrument Center erhalten (teilweise finanziert durch die NSF und die National Institutes of Health, Grants 79-10019 bzw. 1 S10 PRO145128-01A).

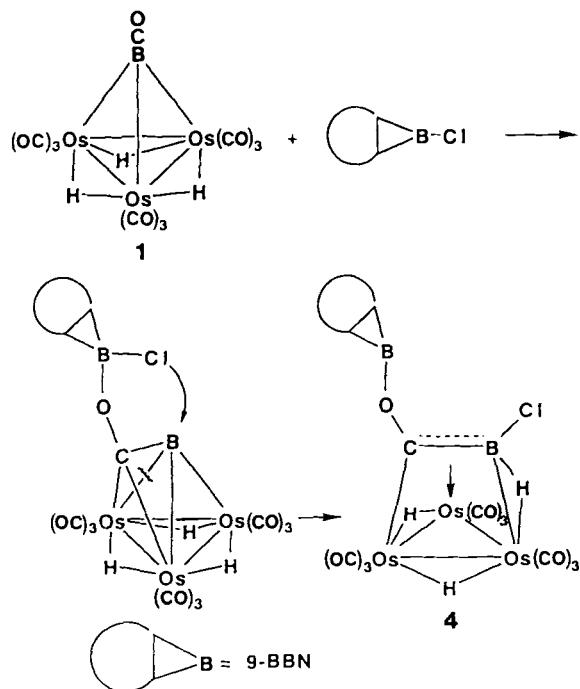
rell von 2 verschiedenen Vinylidenkomplex-Analogen^[5]. In diesem Fall wird vermutet, daß die Umwandlung über eine intramolekulare Positionsänderung des Bor- und Kohlenstoffatoms abläuft. Dieser Reaktionsmechanismus erfordert den Transfer eines Halogenatoms von BCl_3 zum Cluster-Boratom. Wir berichten im folgenden über das erste strukturell charakterisierte Produkt, das durch die elektrophil induzierte Verschiebung einer terminalen Carbonylgruppe in einem neutralen Carbonylcluster gebildet wurde^[6].



Die Reaktion von **1** mit der elektrophilen Verbindung 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (9-Cl-9-BBN)^[7] liefert einen direkten Hinweis auf einen derartigen Halogentransfer. Die elektrophile Aktivierung der BCO-Einheit in **1** führt hier zu einer Umwandlung der Carbonylgruppe von einem terminalen in einen flächenüberbrückenden Liganden, durch die **4** entsteht [Gl. (a)].



Im ersten Schritt der Bildung von **4** (Schema 1) wird das Boratom von 9-Cl-9-BBN an das Sauerstoffatom der B-ge-



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion (a).

bundenen Carbonylgruppe in **1** addiert^[2]. Die damit verbundene Reduzierung der CO-Bindungsordnung induziert eine Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms in eine μ_3 -Position^[8]. Dabei wird das Boratom „freigelegt“, was eine Übertragung des Chloratoms ermöglicht.

Die Struktur von **4** wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt (Abb. 1) [10]. Die Osmiumatome bilden ein Dreieck und sind an das Bor- und das Kohlenstoffatom eines