

- [13] D. Shemin, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 185.  
[14] B. Franck, *Angew. Chem.* 91 (1979) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 429.  
[15] A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* 4 (1987) 77.  
[16] C.-J. Chang, H. G. Floss, D. J. Hook, J. A. Mabe, P. E. Manni, L. L. Martin, K. Schröder, T. L. Schech, *J. Antibiot.* 34 (1981) 555.  
[17] W. Flitsch, M. Hohenhorst, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 397.  
[18] V. Dragisch, C. K. Murray, B. P. Warner, W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1251.  
[19] H. Bertschy, A. Meunier, R. Neier, *Angew. Chem.* 102 (1990) 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 777.  
[20] F. Van Middlesworth, M. N. Beremand, T. A. Isbell, D. Weisleder, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1237.  
[21] P. Anastasis, I. Freer, K. H. Overton, D. Picken, D. S. Rycroft, S. B. Singh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 2427.  
[22] J. W. Reed, M. B. Purvis, D. G. I. Kingston, A. Biot, F. Gosselé, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1161.  
[23] A. Murray III, D. L. Williams: *Organic Syntheses with Isotopes, Part I.* Interscience, New York 1958, S. 931.

## Chelatkomplexe mit Triisocyanid-Liganden\*\*

Von F. Ekkehardt Hahn\* und Matthias Tamm

Isocyanid-Liganden bilden mit dem metastabilen Technetium-Isotop  $^{99m}\text{Tc}$  stabile Komplexe des Typs  $^{99m}\text{Tc}(\text{CNR})_6$ <sup>⊕</sup>, die aufgrund der hervorragenden radiophysikalischen Eigenschaften dieses Isotops<sup>[1]</sup> bei der szintigraphischen Herzmuskel-Darstellung eingesetzt werden<sup>[2]</sup>. Bei der Suche nach besonders stabilen Isocyanid-Komplexen haben wir die potentiell chelatisierend wirkenden Triisocyanid-Liganden talc ( $3,3',3''$ -Nitrilotripropylisocyanid) und tarc ( $2,2',2''$ -[Nitrilo-tris(trimethylenoxy)]triphenylisocyanid) (Abb. 1) hergestellt und ihre Koordinationschemie, besonders im Hinblick auf die Bildung von Chelatkomplexen, untersucht.

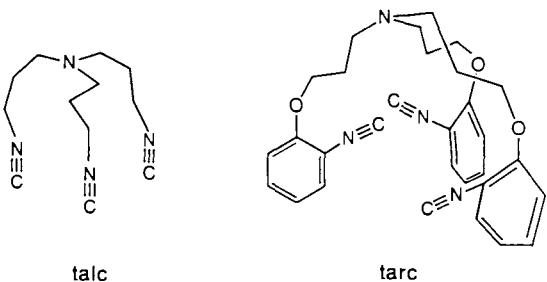
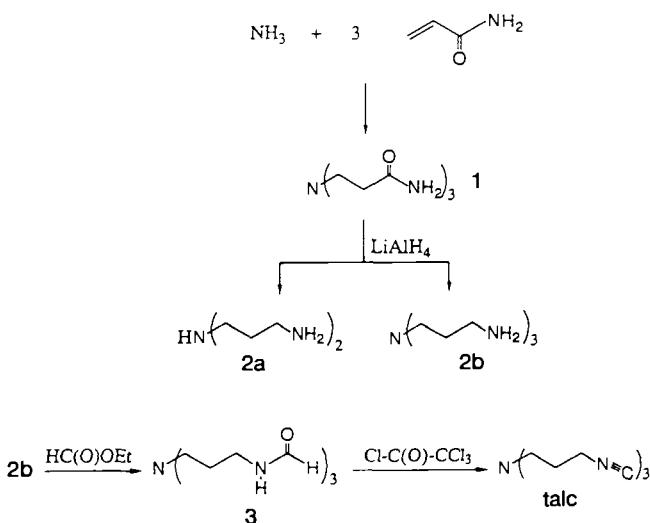


Abb. 1. Strukturformeln der Liganden talc und tarc.

Über die Koordinationschemie mehrzähniger Isocyanid-Liganden ist nur wenig bekannt. Die im Metallkomplex vorliegende, nahezu lineare  $\text{M}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{R}$ -Einheit verhindert normalerweise, daß Isocyanide Chelatkomplexe analog zu denen von Diphosphanen oder Diaminen bilden. Man kennt zwar verbrückende Di-<sup>[3]</sup> und Triisocyanid-Liganden<sup>[4]</sup>, die jedoch nie chelatisierend mit zwei oder mehr Isocyanid-Funktionen an dasselbe Metallatom koordinieren. Triisocyanid-Liganden, in denen die Isocyanid-Funktionen durch längere Alkylketten verbunden sind, könnten allerdings als

Chelatliganden fungieren. Zu diesem Ligandentyp zählen talc und tarc.

talc wird gemäß Schema 1 synthetisiert. Bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von 1<sup>[5]</sup> beobachteten wir überraschenderweise die Bildung von Bis(3-aminopropyl)amin 2a<sup>[6]</sup> neben dem gewünschten Tris(3-aminopropyl)amin 2b<sup>[6]</sup>. Die Umset-



Schema 1. Synthese von talc.

zung von 2b mit Ameisensäureethylester führt quantitativ zum  $N,N',N''$ -[Nitrilotris(trimethylen)]triformamid 3. Die Isocyanid-Funktionen von talc wurden nach der Methode von Ugi et al.<sup>[7]</sup> erhalten. talc ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei  $-20^\circ\text{C}$  erstarrt und sich in Alkoholen sowie in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen löst. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von talc beobachtet man die für Isocyanide typische<sup>[8]</sup>  $^3J_{\text{H}^1-\text{N}^{15}}$ -Kopplung ( $\text{H}_Y$  in Abb. 2)<sup>[6]</sup>; das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt  $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplungen mit unterschiedlichen Werten für die beiden  $^1J_{\text{CN}}$ -Kopplungskonstanten<sup>[6]</sup>.

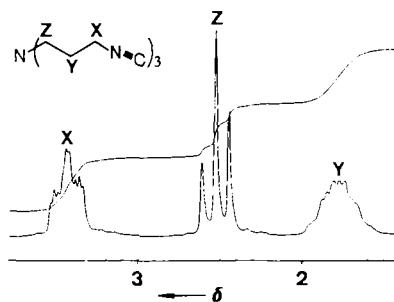


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von talc.

talc kristallisiert bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Ethanol. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3)<sup>[9]</sup> zeigt, daß talc im Kristall monomer vorliegt. Der so kristallographisch bestimmte  $\text{N} \equiv \text{C}$ -Abstand für aliphatische Isocyanide (1.135(3) Å) ist signifikant kürzer als der durch Elektronenbeugung bestimmte  $\text{N} \equiv \text{C}$ -Abstand in  $\text{CF}_3\text{NC}$  (1.1726(2) Å)<sup>[10]</sup> oder  $\text{CH}_3\text{NC}$  (1.166(1) Å)<sup>[11]</sup>.

Der Ligand tarc wurde durch Williamson-Veretherung von Tris(3-chlorpropyl)amin<sup>[12]</sup> mit drei Äquivalenten *o*-Nitrophenol, Reduktion der Nitro-Gruppen (analog 1 → 2b), Formylierung der Phenylamin-Funktionen mit Ameisensäu-

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. M. Tamm  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12  
und  
Institut für Diagnostikforschung an der Freien Universität Berlin

[\*\*] Metallchelate mit medizinischer Bedeutung. 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung:  
[12].

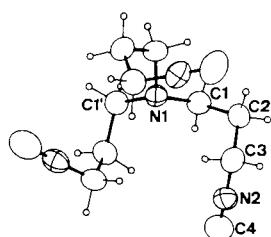


Abb. 3. Struktur von talc im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: N2-C3 1.429(3), N2-C4 1.135(3); C3-N2-C4 176.6(2).

re (analog **2b**  $\rightarrow$  **3**) und Umwandlung der so erhaltenen Formamid-Funktionen in Isocyanid-Funktionen (analog **3**  $\rightarrow$  talc) nach der Methode von Ugi et al.<sup>[17]</sup> erhalten. Der gelbliche, kristalline Feststoff wurde vollständig charakterisiert<sup>[16]</sup>. talc löst sich in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  gut, in Toluol und Benzol nur mäßig.

Um die Fähigkeit der neuen Liganden zur Bildung von Chelatkomplexen zu testen, haben wir talc und tarc mit  $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in Dichlormethan<sup>[13]</sup> umgesetzt und die Produkte IR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie zum Teil kristallographisch untersucht.

Tabelle 1. IR-Daten von talc und tarc sowie von  $[(\text{talc})\text{W}(\text{CO})_3]$  und  $[(\text{tarc})\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

Verbindung	$\nu(\text{NC}) [\text{cm}^{-1}]$		$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	
	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E
talc		2148		
<i>fac</i> -[(talc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ]	2160	2115	1932	1854
tarc		2118		
<i>fac</i> -[(tarc) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ]	2140	2078	1940	1885
<i>fac</i> -[(tarc) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ]	2138	2079	1940	1888
<i>fac</i> -[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ]	2137	2068	1933	1878

Die IR-Spektren zeigen, daß oktaedrische, faciale Komplexe mit  $C_{3v}$ -Symmetrie entstanden sind. Während in der Reihe *fac*-[(tarc) $\text{M}(\text{CO})_3$ ] ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) keine wesentliche Änderung der Frequenzlage für die NC- und CO-Absorptionen beobachtet wird, zeigt ein Vergleich der IR-Spektren von *fac*-[(talc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] und *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ], daß das aromatische Isocyanid tarc ein schwächerer  $\sigma$ -Donor und ein besserer  $\pi$ -Acceptor als talc ist. Daher werden die CO-Schwingungen für *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] bei höheren Wellenzahlen und die NC-Schwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet als für *fac*-[(talc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ].

Beim Kristallisieren von *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] aus Dichlormethan wird *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}$ ], das mit 2.5 Molekülen Dichlormethan pro Formeleinheit kristallisiert, erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[19]</sup> von *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}$ ]  $\cdot$  2.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt (Abb. 4), daß tarc tatsächlich als Chelatligand koordiniert ist und dabei die drei faciellen Positionen eines nur leicht verzerrten Oktaeders besetzt. Damit wurde auch für Polyisocyanid-Liganden erstmals die Fähigkeit zur Bildung von Chelatkomplexen nachgewiesen.

In *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] bildet das Wolframatom mit dem Liganden drei 18gliedrige Ringe, die zu den größten bisher beobachteten Chelatringen in metallorganischen Verbindungen gehören. Das zentrale Stickstoffatom des Liganden ist protoniert und befindet sich in der „out“-Konformation. Diese Konformation ist für chelatisierende, tripodale Liganden äußerst selten, wie ein Vergleich mit den Strukturen der Tricatecholekomplexe  $\text{K}_3[\text{V}(\text{trencam})]$ <sup>[14]</sup> und  $\text{Na}_3[\text{FeL}]$  ( $\text{L}$  = makrotricyclisches trencam-Derivat)<sup>[15]</sup> zeigt. Die

Gründe für die Protonierung des zentralen Stickstoffatoms sind noch nicht klar. Die Reaktion des komplexierten tarc mit HCl-Verunreinigungen im Lösungsmittel ist nicht wahrscheinlich, da tarc in Dichlormethan nicht zum Hydrochlorid reagiert. Wahrscheinlicher ist, daß beim koordinierten Liganden die Inversion des zentralen Stickstoffatoms gehindert ist und dieses somit als starke Base mit Dichlormethan unter HCl-Abspaltung reagiert.

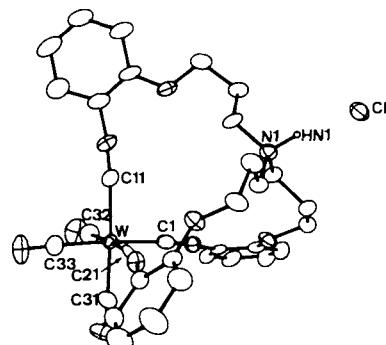


Abb. 4. Struktur von *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}$ ] im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: W-C1 2.109(7), W-C11 2.107(4), W-C21 2.126(7), W-C31 1.988(4), W-C32 1.965(5), W-C33 1.995(7), N1-HN1 0.74(7), HN1···Cl 2.27(7); C1-W-C11 93.6(2), C1-W-C21 98.6(2), C1-W-C31 87.7(2), C1-W-C32 87.6(2), C1-W-C33 174.9(2), C11-W-C21 93.3(2), C11-W-C31 175.4(2), C11-W-C32 88.6(2), C11-W-C33 91.1(2), C21-W-C31 90.8(2), C21-W-C32 173.3(2), C21-W-C33 83.2(2), C31-W-C32 87.1(2), C31-W-C33 87.5(2), C32-W-C33 90.4(2).

Strukturuntersuchungen an aromatischen  $\text{W}^0$ -Isocyaniden sind bisher noch nicht durchgeführt worden. Die W-C-Bindungslängen sind aber in guter Übereinstimmung mit den Werten für ein  $\text{W}^{II}$ -*tert*-Butylisocyanid<sup>[16]</sup>.

Eingegangen am 27. September 1990 [Z 4215]

#### CAS-Registry-Nummern:

1. 2664-61-1; **2a**, 56-18-8; **2b**, 4963-47-7; 3, 131457-36-8; **4**, 2456-97-5; tarc, 131457-37-9;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ , 79189-90-5;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$ , 131457-38-0;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ , 131457-39-1;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCHO})_3$ , 131457-40-4;  $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ , 12125-72-3;  $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ , 12125-77-8;  $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3]$ , 12128-81-3; *fac*-[(talc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ], 131457-41-5; *fac*-[(tarc) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 131457-42-6; *fac*-[(tarc) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ], 131457-43-7; *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}$ ]  $\cdot$  2.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 131457-45-9; *fac*-[(tarc) $\text{W}(\text{CO})_3$ ], 131457-44-8.

- [1] H. Münel in H. K. Kugler, C. Keller (Hrsg.): *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Technetium, Supplement Vol. 1*, Springer, Berlin 1982.
- [2] M. J. Clarke, L. Podbielski, *Coord. Chem. Rev.* 78 (1987) 253.
- [3] K. R. Mann, R. A. Bell, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2671.
- [4] R. A. Michelin, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3853.
- [5] F. E. Hahn, M. Tamm, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990), im Druck.
- [6] Korrekte Elementaranalysen für alle neuen Verbindungen liegen vor. Ausgewählte physikalische Daten: **2a**:  $K_p = 70^\circ\text{C}/0.05 \text{ mbar}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38$  (m, 8H;  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 1.29 (q, 4H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.85 (s, 5H;  $\text{HNCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.9$  ( $\text{HNCH}_2\text{CH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). – **2b**:  $K_p = 110^\circ\text{C}/0.05 \text{ mbar}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.20$  (t, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 1.95 (t, 6H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.05 (quint, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.78 (s, 6H;  $\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.7$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). – talc:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.48$  (tt,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ ,  $^2J(\text{N,H}) = 2$  Hz, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ ), 2.54 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz, 6H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.54$  (t,  $^1J(\text{C,N}) = 5.60$  Hz;  $\text{CH}_2\text{NC}$ ), 49.75 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 39.13 (t,  $^1J(\text{C,N}) = 6.35$  Hz;  $\text{CH}_2\text{NC}$ ), 26.36 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). – tarc:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38$ –6.32 (m, 12H;  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.91 (t, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.69 (t, 6H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.03 (quint, 6H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 167.6 (br, s,  $\text{N} \equiv \text{C}$ ), 154.1, 130.2, 127.2, 119.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 115.9 (br, s,  $\text{C-NC}$ ), 112.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 65.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 48.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). –
- [7] I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* 93 (1960) 239.

- [8] I. D. Kuntz, P. von R. Schleyer, A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1533.
- [9] talc:  $C_{12}H_{16}N_4$ ,  $a = 8.885(2)$  Å,  $\alpha = 110.19^\circ$ ,  $V = 635.5(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.093$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $\overline{R}\bar{3}$ ; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung bei  $-105(5)$  °C,  $\theta$ - $2\theta$ -Scans im  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; Datenreduktion mit empirischer Absorptionskorrektur (3  $\psi$ -Scans), 842 symmetrieeinabhängige Reflexe. Lösung mit direkten Methoden (MULTAN), Verfeinerung mit least-squares-Techniken (SDP-Paket);  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.054$  für 461 Strukturfaktoren ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) und 71 verfeinerte Parameter. - *fac*-[(tarc)W(CO)<sub>3</sub> · HCl] · 2.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $a = 12.491(4)$ ,  $b = 13.414(4)$ ,  $c = 15.365(2)$  Å,  $\alpha = 114.73(2)$ ,  $\beta = 105.39(2)$ ,  $\gamma = 101.89(2)$ ,  $V = 2102(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.60$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.58$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung bei  $-105(5)$  °C,  $\theta$ - $2\theta$ -Scans im  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; Datenreduktion mit empirischer Absorptionskorrektur (3  $\psi$ -Scans), 5503 symmetrieeinabhängige Reflexe  $h \pm k, \pm l$ . Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit least-squares-Techniken (SDP-Paket);  $R = 0.0410$ ,  $R_w = 0.0559$  für 5052 Strukturfaktoren ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) und 475 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4020.
- [11] L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* 73 (1978) 494.
- [12] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [13] Typische Synthese der Metallkomplexe am Beispiel von *fac*-(tarc)W(CO)<sub>3</sub> · HCl: Man stellt sich Lösungen aus 0.33 g (0.67 mmol) tarc in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.24 g (0.67 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si]W(CO)<sub>3</sub> in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> her. Diese Lösungen werden gleichzeitig innerhalb einer Stunde unter Argon zu 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Beim Zutropfen entfärbt sich das tiefrote [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si]W(CO)<sub>3</sub>. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und man wäscht den gelben Rückstand mehrmals mit Hexan (Entfernen von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Die Ausbeute beträgt 0.35 g (86%) analysenreines Produkt. Korrekte Elementaranalysen für das solvatafreie *fac*-(tarc)W(CO)<sub>3</sub> · HCl.
- [14] A. R. Bulls, C. P. Pippin, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2627.
- [15] T. J. McMurry, M. W. Hossaini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7196.
- [16] E. B. Dreyer, C. T. Lam, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1904.

## *syn*-Sesqui- und -Sesterbenzobicyclo[2.2.2]octen, Moleküle mit gestapelten Benzolringen \*\*

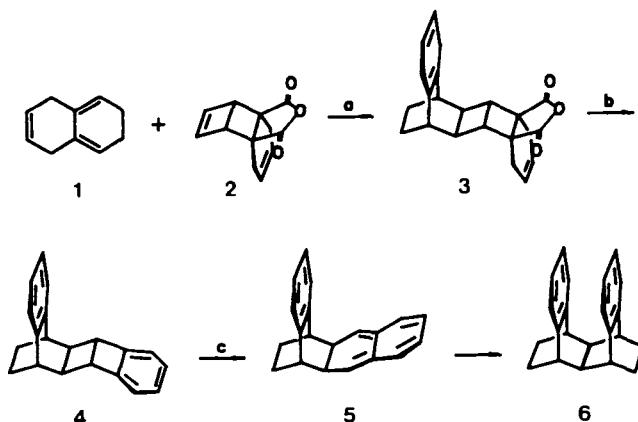
Von Wolfram Grimmel\*, Heinz Theo Kämmerling,  
Johann Lex, Rolf Gleiter\*, Jürgen Heinze\*  
und Michael Dietrich

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Einheitliche Stapelung planarer  $\pi$ -Systeme ist das Bauprinzip für leitfähige organische *Kristalle*, die durch Überlappung der molekularen Grenzorbitale Leitungsbänder ausbilden. *Moleküle* mit gestapelten  $\pi$ -Systemen finden sich wenig und nur mit sehr begrenzter Anzahl von Schichten. Bei den Multidecker-Cyclophanen<sup>[1]</sup> sind die  $\pi$ -Systeme gegeneinander verdrillt, um Spannung abzubauen, wodurch sie sich von leitfähigen Molekülkristallen unterscheiden. Ein anderer Typ der Stapelfixierung liegt im *syn*-Sesquibenzonorbornen vor; hier hält ein starrer Tetracyclus zwei Benzolringe exakt voreinander, neigt sich jedoch um 18.6° gegen-

einander<sup>[2]</sup>. Wir versuchen, analoge mehrschichtige Stapel durch Aneinandereihen von Benzobicyclo[2.2.2]octen-Einheiten aufzubauen und berichten hier über erste Ergebnisse.

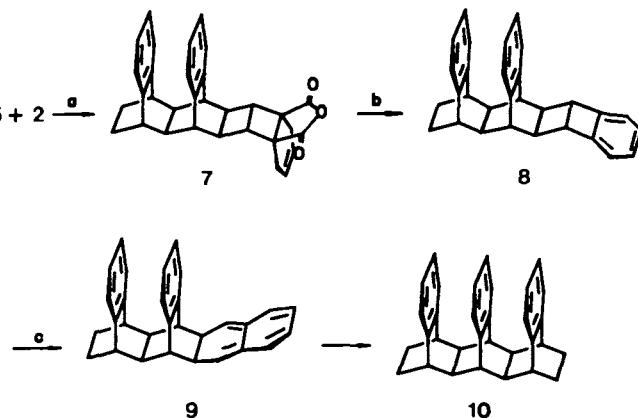
Das Anhydrid **2**, ein maskiertes Naphthalin, reagiert als Dienophil und ist zur Synthese von Diels-Alder-Addukten an die Seite **b** des Naphthalins eingesetzt worden<sup>[3]</sup>. Mit dem Isotetralin **1** bildet es das *endo*-Addukt **3**, das sich in zwei Schritten zum Dibenzo-Tetracyclus **4** oxidieren lässt (Schema 1). Die thermische Öffnung seiner Benzobicyclo[2.2.0]hexen-



Schema 1. a: Xylool, 140 °C, 19 h, 60%; b: 1) NEt<sub>3</sub>, 0.03 M in 90 proz. wäßrigem Pyridin, 20 °C, 3 h, 30 mA cm<sup>-2</sup>; 2) DDQ in CCl<sub>4</sub>, 20 °C, 12 h, 53%; c: 1) CH<sub>2</sub>=CH-COCl 0.8 M in Xylool, 120 °C, 4 h; 2) N-Hydroxy-2-thiapyridon 0.8 M in Toluol, 20 °C, 15 min; 3) tBuSH 0.35 M in Toluol, Rückfluß 3.5 h, 62%, 0.51 g.

Einheit führt zum 2,3-Dihydronaphthalin-Derivat **5**, das auf seiner konvexen Seite Dienophile leicht addiert. Mit Acrylsäurechlorid entsteht das *syn*-Sesquibenzobicyclo[2.2.2]octen-5-carbonsäurechlorid, das nach Barton zur Stammverbindung **6** abgebaut wird.

Das 2,3-Dihydronaphthalin **5** addiert auch das Anhydrid **2** auf seiner konvexen Seite zum *syn*-Sesquibicycloocten **7** (Schema 2). Elektrolyse und Nachoxidation mit 2,3-Dichlor-



Schema 2. a: Toluol, Rückfluß, 5 h, 93%; b: 1) NEt<sub>3</sub>, 0.02 M in 90 proz. wäßrigem Pyridin, 20 °C, 3 h, 20 mA cm<sup>-2</sup>; 2) DDQ in CCl<sub>4</sub>, 20 °C, 12 h, 21%; c: 1) CH<sub>2</sub>=CH-COCl 0.3 M in Xylool, 120 °C, 3 h; 2) tBuOOH 5 M in CHCl<sub>3</sub>, 20 °C, 2 h; 3) Cumol, Rückfluß, 2 h, 43%, 40 mg.

5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) führen zum Tribenzo-Hexacyclus **8**, der sich wiederum thermisch zum 2,3-Dihydronaphthalin **9** öffnen lässt. Cycloaddition von Acrylsäurechlorid an die freie Seite von **9** und anschließender Ab-

[\*] Prof. Dr. W. Grimmel, Dr. H. T. Kämmerling, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41

Prof. Dr. R. Gleiter  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1  
Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. M. Dietrich  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Nichtkovalente Wechselwirkungen" gefördert.