

27.35(8¹), 29.66(20), 35.52(15), 39.6(17²), 51.92 (Ester-CH₃), 60.15(1), 61.01(8²), 64.63(3²), 64.99(13²), 67.64(3¹), 108.42(12), 113.25(18), 119.20(8,17), 122.54, 122.62(13,16), 122.99(19), 127.9 (br. 6), 130.86(3), 132.95(11), 136 (br. 9), 154.94(2), 159.86(14), 170.43(13³), 172.52(4), 177.30(17³), 178 (br. 5), 188.15(13¹). UV VIS und CD (0.02 M Natriumphosphat, pH 7, $\epsilon = 8 \cdot 10^{-5}$ M): $\lambda_{\max}$ [nm] (rel. ϵ) = 243 (0.83), 272 (sh. 0.59), 315 (1.0, log $\epsilon = 4.2$); $\lambda_{\max}$ [nm]($\Delta\epsilon$) = 223 (15), 247 (-4), 282 (-14), 317 (4). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix, ZAB-2 SEQ, Caesium-Beschuß, 35 keV): a) Kationenmodus: m/z 755.1 (10%), 719.2 (20), 718.2 (60), 717.2 (90), C₃₅H₄₂N₄O₁₀K, [M + 1]⁺; 681.2 (12), 680.2 (55), 679.2 (100, C₃₅H₄₃N₄O₁₀, [M + 2 - K]⁺), 678.2 (30), 677.2 (12), 560.1 (12, C₂₈H₃₁N₃O₈K, [M + 1 - Ring A]⁺), 523.2 (28), 522.2 (65, C₂₈H₃₂N₃O₈, [M + 2 - K - Ring A]⁺); genaue Massenbestimmung (OPUS-V 1.5D-Software, internes Matching mit Matrix-Referenzen bei m/z 651.134, 613.178, 498.091, 460.136; Auflösung: ca. 1500); m/z C 717.266 (95%, C₃₅H₄₂N₄O₁₀K, 717.254); 679.287 (100, C₃₅H₄₃N₄O₁₀, 679.298); 522.213 (65, C₂₈H₃₂N₃O₈, 522.224); b) Anionenmodus: m/z 679.4 (15%), 678.4 (46), 677.4 (100, C₃₅H₄₃N₄O₁₀, [M - K]⁻), 676.4 (30); IR (0.3%, Perkin-Elmer-983, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2950(m), 2920(m), 2860(m), 1725(m), 1670(s), 1630(s), 1560(m), 1490(m), 1445(m), 1390(m), 1345(m), 1310(m), 1275(m).

Eingegangen am 29. Mai 1991 [Z 4664]

- [1] a) P. Matile, *Chimia* 41 (1987) 376; b) P. Matile, T. Düggelein, M. Schellenberg, D. Rentsch, K. Bortlik, C. Peisker, H. Thomas, *Plant Physiol. Biochem.* 29 (1989) 595.
- [2] W. Rüdiger, S. Schoch, *Naturwissenschaften* 76 (1989) 453.
- [3] G. A. Hendry, J. D. Houghton, S. B. Brown, *New Phytol.* 107 (1987) 255.
- [4] a) P. Matile, S. Ginsburg, M. Schellenberg, H. Thomas, *J. Plant Physiol.* 129 (1987) 219; b) T. Düggelein, M. Schellenberg, K. Bortlik, P. Matile, *J. Plant Physiol.* 133 (1988) 492; c) P. Matile, S. Ginsburg, M. Schellenberg, H. Thomas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) 9529.
- [5] K. Bortlik, C. Peisker, P. Matile, *J. Plant Physiol.* 136 (1990) 161.
- [6] C. Peisker, H. Thomas, F. Keller, P. Matile, *J. Plant Physiol.* 136 (1990) 544.
- [7] Zur Nomenklatur von Tetrapyrrolen siehe a) G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 779–832; b) H. Falk: *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Wien 1989.
- [8] a) C. Fenselau, R. J. Cotter, *Chem. Rev.* 87 (1987) 501; b) H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 490; c) M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 117 (1983) 479; d) L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 53 (1983) 521; e) A. Bax, D. G. Davis, *ibid.* 65 (1985) 355; f) L. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4481; g) A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* 67 (1986) 565; h) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546; i) S. Macura, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* 41 (1980) 95; j) A. Bax, M. F. J. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2093.
- [9] a) A. Gossauer: *Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974; b) C. Pasquier, A. Gossauer, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2098.
- [10] a) H. Nakamura, B. Musicki, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2683; b) H. Nakamura, Y. Kishi, O. Shimomura, D. Morse, J. W. Hastings, *ibid.* 111 (1989) 7607.
- [11] a) M. J. Maunders, S. B. Brown, H. W. Woolhouse, *Phytochemistry* 22 (1983) 2443; b) R. Ziegler, A. Blaheta, N. Guha, B. Schönege, *J. Plant Physiol.* 132 (1988) 327.
- [12] H. Thomas, K. Bortlik, D. Rentsch, M. Schellenberg, P. Matile, *New Phytol.* 111 (1989) 3.
- [13] D. Amir-Shapira, E. E. Goldschmidt, A. Altman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 1901.
- [14] S. B. Brown, K. M. Smith, G. M. F. Bisset, R. F. Troxler, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 8063.
- [15] a) R. B. Woodward, V. Skaric, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4676; b) J.-H. Fuhrhop, J. Subramanian, *Philos. Trans. R. Soc. London B* 273 (1976) 335.
- [16] R. Schmid, A. F. McDonagh in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. VI, Academic Press, New York 1979, S. 258.

Azarhoda-closo-dodecaboran**

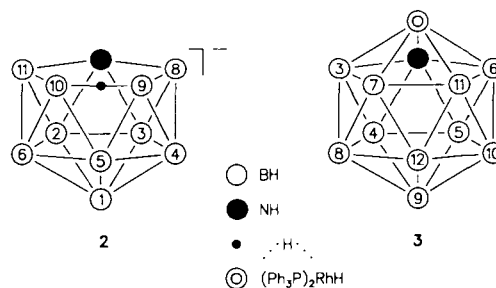
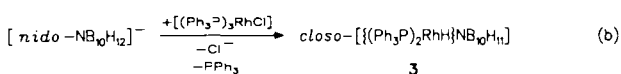
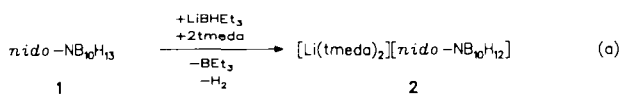
Von Hans-Peter Hansen, Jens Müller, Ulrich Englert und Peter Paetzold*

Unter den Azaboranen leiten sich die Verbindungen *arachno*-N₂B₈H₁₂^[1], *nido*-NB₁₀H₁₃^[2] und *closo*-NB₁₁H₁₂^[3] vom

* Prof. Dr. P. Paetzold, H.-P. Hansen, J. Müller, Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Ikosaeder als dem zugrundeliegenden geschlossenen Polyeder ab. Das N-Atom ist in diesen Azaboranen vier-, fünf- bzw. sechsfach koordiniert, so daß klassische Zweizentren-Zweielektronenbindungen zur Beschreibung der Bindungen des N-Atoms in der *nido*- und der *closo*-Verbindung nicht ausreichen. Wir berichten nun über ein erstes Azametallaboran aus der Ikosaederreihe. Hawthornes klassischem Weg zu den *closo*-Dicarbametallaboranen aus *nido*-C₂B₉H₁₁²⁻ und geeigneten Übergangsmetall-Verbindungen folgend^[4], deprotonierten wir zunächst **1** gemäß Gleichung (a) (tmeda = 1,2-Bis(dimethylamino)ethan) zum Anion NB₁₀H₁₂⁻, dessen Struktur mit C_s-Symmetrie eindeutig aus dem 2D-¹¹B-¹B-NMR-Spektrum folgt. Insbesondere lehrt die ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch nachweisbare NH-Gruppierung, daß ein brückenständiges und nicht ein N-gebundenes Proton aus **1** abgespalten wird. Das verbleibende nichtterminale H-Atom ergibt im 2D-¹¹B-¹H-Experiment eine Korrelation mit B9 und B10, verbrückt also entweder B9 und B10 oder unterliegt als *endo*-H-Atom einem schnellen Austauschgleichgewicht zwischen entarteten Isomeren mit einer BH₂-Gruppierung in 9- oder 10-Stellung. Ein breites ¹H-NMR-Signal bei $\delta = -3.59$ spricht für eine Brückenposition auf der Spiegelebene von NB₁₀H₁₂⁻. Im isoelektronischen Anion C₂B₉H₁₂⁻ konnte unlängst die *endo*-Position des entsprechenden H-Atoms eindeutig nachgewiesen werden, d. h. dieses Anion enthält eine BH₂-Gruppe auf seiner Spiegelebene^[5]. Eine erneute Deprotonierung von **2** zum Dianion NB₁₀H₁₁²⁻, isoelektronisch mit dem Dianion C₂B₉H₁₁²⁻, gelingt zwar mit LiBHET₃ ohne weiteres, ist aber zur Synthese des Zielmoleküls **3** unnötig, da **3** sich direkt aus **2** bildet, wenn man es mit [(Ph₃P)₃RhCl] nach Gleichung (b) umsetzt. Das nichtterminale H-Atom von **2** findet sich dabei als Hydridoligand an Rh wieder. Das Anion NB₁₀H₁₂⁻ verhält sich damit ebenso wie das Anion C₂B₉H₁₂⁻, das mit [(Ph₃P)₃RhCl] analog zu Gleichung (b) direkt zu *closo*-[(Ph₃P)₂RhH]C₂B₉H₁₁ **4** reagiert^[6].



Eine Röntgenstrukturanalyse wurde mit Kristallen vorgenommen, die pro Mol **3** noch 1 mol CH₂Cl₂ und 0.5 mol Pentan enthielten^[7]. Die zentrale Struktureinheit von **3** besteht aus einem verzerrten RhNB₁₀-Ikosaeder (Abb. 1). Das Rh-Atom liegt wegen seiner Größe weit außerhalb der idealen Ikosaederposition, so daß die Winkel der fünf am Rh-Atom zusammenstoßenden Dreiecke dort wesentlich kleiner als 60° sind (41.8–47.3°). Das kleinere N-Atom ist wohl aus elektronischen Gründen vom Rh-Atom weiter entfernt

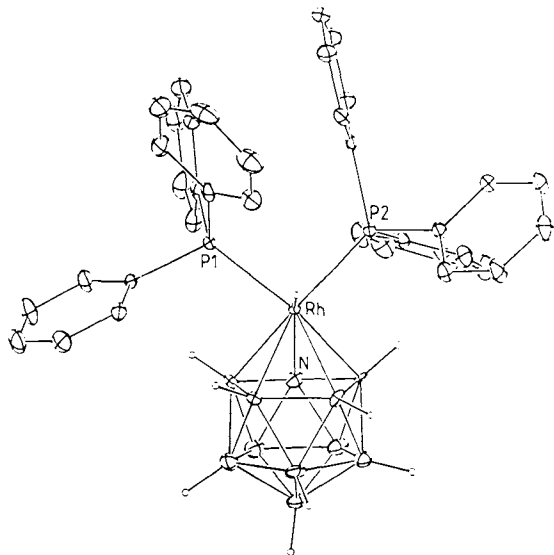


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], Standardabweichungen in Klammern, Numerierung der Gerüst-atome wie in Gleichung (b): Rh-N 2.400(4), Rh-B3 2.249(4), Rh-B6 2.227(5), Rh-B7 2.241(4), Rh-B11 2.262(4), Rh-P1 2.3386(9), Rh-P2 2.3652(9), Rh-H 1.61(6), N-B3 1.663(6), N-B4 1.695(5), N-B5 1.691(5), N-B6 1.728(5), B3-B4 1.851(7), B3-B7 1.800(7), B3-B8 1.776(6), B4-B5 1.782(6), B4-B8 1.726(9), B4-B9 1.738(6), B5-B6 1.886(7), B5-B9 1.736(7), B5-B10 1.758(8), B6-B10 1.792(6), B6-B11 1.772(8), B7-B8 1.828(8), B7-B11 1.790(6), B7-B12 1.786(6), B8-B9 1.789(7), B8-B12 1.786(6), B9-B10 1.764(6), B9-B12 1.774(8), B10-B11 1.783(8), B10-B12 1.777(7), B11-B12 1.782(6); Rh-N-B3 64.3(2), N-Rh-B3 41.8(1), Rh-N-B6 62.8(2), N-Rh-B6 43.7(1), B3-N-B4 66.9(3), N-B3-B4 57.4(3), B4-N-B5 63.5(2), N-B4-B5 58.1(2), B5-N-B6 67.0(3), N-B5-B6 57.5(2), B3-Rh-B7 47.3(2), Rh-B3-B7 66.1(2), B6-Rh-B11 46.5(2), Rh-B6-B11 67.8(2), B7-Rh-B11 46.8(1), Rh-B7-B11 67.2(2), B7-B3-B8 61.5(3), B3-B7-B8 58.6(3), B11-B6-B10 60.0(3), B6-B11-B10 60.5(3), B4-B8-B9 59.3(3), B8-B4-B9 62.2(3), B5-B10-B9 59.1(3), B10-B5-B9 60.6(3), B4-B3-B8 56.8(3), B3-B4-B8 59.4(3), B5-B6-B10 57.0(3), B6-B5-B10 58.8(3), B5-B4-B9 59.1(3), B4-B5-B9 59.2(3), B9-B8-B12 59.5(3), B8-B9-B12 60.2(3), B9-B10-B12 60.1(3), B10-B9-B12 60.3(3), B8-B7-B12 59.2(3), B7-B8-B12 59.2(3), B11-B10-B12 60.1(3), B10-B11-B12 59.8(3), B11-B7-B12 59.8(2), B7-B11-B12 60.0(2), P1-Rh-P2 96.38(3), P1-Rh-H 78(2), P2-Rh-H 92(2).

(2.40 Å) als die vier dem Rh-Atom benachbarten größeren B-Atome (2.23–2.26 Å). Dadurch geht die Planarität des Fünfecks, das vom Rh-Atom unter Bildung einer pentagonalen Pyramide überdacht wird, verloren (Winkel zwischen den Ebenen durch B3-N-B6 und B3-B7-B11-B6: 13.2°). Im Gegensatz zum Rh-Atom liegt das N-Atom wegen seiner Kleinheit weiter innen, als es der idealen Position entspricht, so daß die Winkel der fünf im N-Atom zusammenstoßenden Dreiecke dort größer als 60° sind (62.8–64.3°). Die pentagonale Pyramide mit dem dem Rh-Atom gegenüberliegenden Atom B9 als Spitze kommt der idealen Ikosaedergeometrie näher und hat eine nahezu planare Grundfläche (Winkel zwischen den Ebenen B8-B12-B10 und B8-B4-B5-B10: 3.7°). Mit Ausnahme der Dreiecke B3-B4-B8 und B5-B6-B10 weichen die zehn übrigen von B-Atomen gebildeten Dreiecke von der Regularität nur wenig ab. Die Struktur von **3** ist mit der von **4** und im Ikosaeder-Bereich auch mit der von $\{[(C_5Me_5)Rh]C_2B_9H_{11}\}^{[8]}$ verwandt.

3 ist eine Cluster-Verbindung vom *closo*-Typ mit sechsfach koordiniertem N-Atom. Mit der Struktur von **3** wird indirekt auch die *nido*-Struktur von **1** bestätigt, die wir bisher aus 2D-NMR-Spektren herleiteten^[2]. Orangefarbenes festes **3** kann man mindestens kurzzeitig an der Luft handhaben, und es ist bis oberhalb 100°C stabil.

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von 66 mg **1** [2] in 3 mL THF gibt man bei –78°C 0.49 mL 1 M Li[BHEt₄] in THF. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur entfernt

man alles Flüchtige im Vakuum, nimmt in 3 mL THF auf, gibt 0.38 g tmeda zu, engt ein, wäscht den Rückstand dreimal mit Pentan und erhält nach dem Trocknen 0.180 g (99%) **2**. – NMR-Spektren in [D₈]THF bei 25°C: ¹H-NMR (299.95 MHz, TMS): δ = –3.59 (br, µ-H), 0.16 (H 1), 0.53 (H 9/10), 0.75 (H 5), 1.34 (H 4/6), 1.70 (H 2/3), 1.85 (H 8/11). (Messung und Zuordnung der BH-Signale als Kreuzpeaks im 2D-¹H-¹B-NMR-Spektrum). 2.15 und 2.31 (2s im Verhältnis 3:1, tmeda), 4.08 (br, NH); ¹¹B-NMR (96.23 MHz, Et₂O · BF₃): δ = –42.8 (d, J = 147 Hz, B1 (B5, B2/3, B4/6)), –25.0 (d, J = 147 Hz, B9/10 (B5, B4/6, B8/11)), –22.8 (d, J = 147 Hz, B5 (B1, B9/10, B4/6)), –17.6 (d, J = 171 Hz, B2/3 (B1, B6/4)), –15.4 (d, J = 146 Hz, B4/6 (B1, B9/10, B5, B3/2, B8/11)), –10.9 (d, J = 147 Hz, B8/11 (B9/10, B4/6)) (in Klammern die im 2D-¹H-¹B-NMR-Spektrum, Impulsfolge COSY 45, korrelierten B-Atome; erwartungsgemäß [2] kein Kreuzpeak beobachtbar zwischen B2/3 und B11/8 wegen der gemeinsamen Nachbarschaft des N-Atoms). IR (CH₂Cl₂): ν̄[cm^{–1}] = 3365 (NH), 2522 (BH).

3: Von 0.24 g **1** in 4 mL THF ausgehend, verfährt man wie bei **2**, tropft aber, anstatt tmeda zuzugeben, das in 5 mL THF aufgenommene Produkt bei –78°C zu einer Suspension von 1.62 g [(Ph₃P)₃PhCl] in 10 mL Toluol, rührt 3 h bei Raumtemperatur, filtriert den orangefarbenen Feststoff und wäscht ihn zweimal mit je 5 mL Toluol. Nach der säulenchromatographischen Reinigung in CH₂Cl₂ an Silicagel wird die Lösung auf 20 mL eingengt und mit 20 mL Pentan überschichtet. Bei –40°C kristallisieren 0.83 g (54%) **3** · CH₂Cl₂ · 0.5C₅H₁₂. – NMR-Spektren von **3** in CD₂Cl₂ bei 25°C: ¹H-NMR (299.9 MHz, TMS): δ = –14.70 (d/t, ¹J(Rh,H) = 29 Hz, ²J(P,H) = 20 Hz, 1 H; RhH), 1.19–3.02 (10 H, BH), 3.05 (s, 1 H; NH), 7.06–7.26 (30 H, Ph); ¹¹B-NMR (96.23 Hz, Et₂O · BF₃): δ = –19.21 und –15.01 (d, J = 146 Hz, bzw. s, br, 4 B), –2.59 und 1.86 (m bzw. d, J = 146 Hz, 6 B). IR(CH₂Cl₂): ν̄[cm^{–1}] = 3318 (NH).

Eingegangen am 3. Juni 1991 [Z 4670]

- [1] B. Štíbr, J. D. Kennedy, T. Jelinek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1309.
- [2] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroat. Chem.* 1 (1990) 461.
- [3] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* 103 (1991) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 175.
- [4] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegener, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1818.
- [5] J. Buchanan, E. J. M. Hamilton, D. Reed, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 677.
- [6] T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4674; G. E. Hardy, K. P. Callahan, C. E. Strouse, M. F. Hawthorne, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 264.
- [7] Kristalldaten: *a* = 9.807(4), *b* = 18.512(6), *c* = 24.152(9) Å, β = 96.57(3)°, *V* = 4356(5) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.346 g cm^{–3}, *P*₂/n (Nr. 14); ENRAF-Nonius CAD 4; Meßtemperatur 228 K; μ(CuKα) = 53.2 cm^{–1}, *R*(000) = 1812; 6179 Reflexe mit 5 < θ < 59°, 4706 symmetrieunabhängige mit *I* > 2σ(*I*) in Strukturlösung und Verfeinerung für 507 Parameter; empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS [9]; Pentan fehlgeordnet um $\bar{1}$; *R* = 0.061 *R*_w = 0.076, w^{–1} = 1/σ(*F*_o); H-Atom an Rh mit festem isotropen Temperaturfaktor verfeinert, die übrigen H-Atome in Strukturfaktorrechnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55495, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 681.
- [9] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 159.

Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen mit substituierten Azamakrocyclen: Induktion columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung

Von Andrea Liebmam, Carlo Mertesdorf, Thomas Plesnivý, Helmut Ringsdorf* und Joachim H. Wendorff

Coronanden, wie beispielsweise [18]Krone-6, komplexieren Metall-Ionen besonders gut. Während bei Kronenethern Al-

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. C. Mertesdorf, T. Plesnivý Institut für Organische Chemie der Universität Mainz J.-J.-Becher-Weg 18 · 20, W-6500 Mainz
Dipl.-Phys. A. Liebmam, Prof. Dr. J. H. Wendorff Deutsches Kunststoff-Institut Schloßgartenstrasse 6 R, W-6100 Darmstadt