

den. Dies bedeutet, daß die Se-N-Se-Einheit in **1** und im Kation von **2** jeweils zwei doppelt besetzte  $\pi$ -Orbitale hat und daher bezüglich der  $\pi$ -Bindungen valenzisoelektronisch mit dem Allyl-Anion ist, womit die Bindungsverkürzung erklärt werden kann. Die Bindungsverhältnisse in **1** können mit den in Abbildung 3 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen beschrieben werden.

Eine topologische Analyse der berechneten Wellenfunktion<sup>[16]</sup> von **1** weist auf deutliche Unterschiede zwischen den terminalen Se-Cl-Bindungen und der Se-Cl-Brückenbindung hin. Abbildung 4 (links) zeigt die Laplace-Verteilung der Elektronendichte von **1**. Während die Elektronendichteverteilung des Brücken-Cl-Atoms kugelsymmetrisch ist, weisen die terminalen Cl-Atome eine signifikante Verzerrung der Elektronendichteverteilung und eine Überlappung mit derjenigen der Se-Atome auf. Dies deutet auf einen kovalenten Charakter der terminalen Se-Cl-Bindungen hin, während das Brücken-Cl-Atom eher ionisch gebunden ist. Die Berechnung der Ladungsverteilung nach Mulliken<sup>[17]</sup> unterstützt diese Interpretation (Tabelle 1). Das Brücken-Cl-Atom ist mit einer Partialladung von  $-0.61$  deutlich negativer geladen als die terminalen Cl-Atome ( $-0.21$ ). Die Se-Atome haben in **1** eine positive Partialladung ( $+0.69$ ), die im Kation von **2** nahezu identisch ist ( $+0.70$ ). Die Laplace-Verteilung des U-förmigen Kations (Abb. 4 rechts) weist als einzig signifikanten Unterschied zur entsprechenden Struktureinheit in **1** das Durchschwingen der Se-N-Se-Einheit auf. Offensichtlich ist die Abstoßung zwischen den in-plane-Orbitalen der freien Elektronenpaare am Cl und am N in der W-förmigen Struktur des Kations von **2** größer als zwischen Se und N in der U-förmigen Struktur.

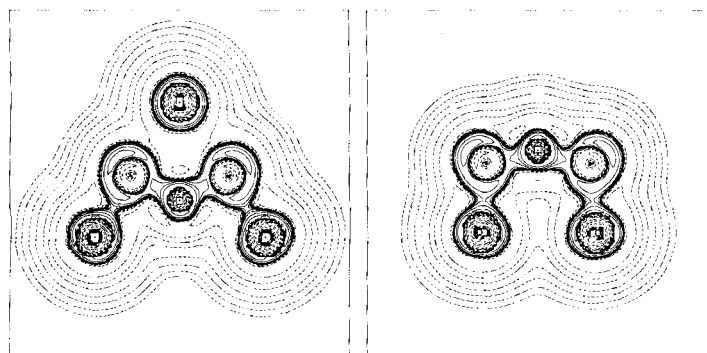


Abb. 4. Links: Laplace-Verteilung der Elektronendichte in **1**; rechts: im Kation von **2**.

Die berechneten Frequenzspektren für **1** und für das Kation von **2** weisen die optimierten Strukturen als Minima auf der Potentialhyperfläche aus (keine negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix). In Übereinstimmung mit dem Experiment wird für die höchstgelegene Bande ( $\nu_{\text{as}}(\text{Se-N-Se})$ ,  $b_2$ ) bei der Bildung von **2** aus **1** eine Frequenzverschiebung zu höheren Wellenzahlen von  $862\text{ cm}^{-1}$  (**1**) auf  $909\text{ cm}^{-1}$  Kation von (**2**) berechnet.

#### Arbeitsvorschrift

1: Zu einer Suspension von  $4.1\text{ g SeCl}_4$  ( $18.7\text{ mmol}$ ) in  $30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man unter Rühren eine Lösung von  $2.2\text{ g Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{amin}$  ( $9.4\text{ mmol}$ ) in  $20\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$ , erwärmt  $12\text{ h}$  zum Sieden, filtriert von wenig unumgesetztem  $\text{SeCl}_4$  und kühlt nach Einengen auf  $10\text{ mL}$  Lösung auf  $5^\circ\text{C}$  ab. Man filtriert die roten Kristalle, wäscht mit wenig kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknet im Vakuum (Ausbeute  $1.5\text{ g}$ ,  $57\%$ , bezogen auf  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$ ).

Das bei der Reaktion entstehende Chlor reagiert mit einem Teil des  $\text{Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{amins}$  ab. Eine Verbesserung der Ausbeute durch Zugabe größerer

Mengen an Amin anzustreben, ist nicht ratsam, da hierbei explosive Nebenprodukte entstehen.

Eingegangen am 27. März 1992 [Z 5266]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 142581-22-4; **2**, 142581-23-5;  $\text{SeCl}_4$ , 10026-03-6;  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ , 1586-73-8;  $\text{GaCl}_3$ , 13450-90-3.

- [1] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2353–2370.
- [2] K. Dehnicke, F. Schmock, K. F. Köhler, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 564–565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 577–578.
- [3] Kristalldaten von **1** ( $-60^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 1229.0(6)$ ,  $b = 804.6(4)$ ,  $c = 2433.6(12)\text{ pm}$ ,  $Z = 16$ , Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $2\theta = 3\text{--}55^\circ$ , 2343 beobachtete unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.035$  [7].
- [4] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**.
- [5] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1415–1417.
- [6] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1516–1519.
- [7] Kristalldaten von **2** ( $-90^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 948.3(4)$ ,  $b = 1154.8(5)$ ,  $c = 1042.9(5)\text{ pm}$ ,  $\beta = 112.32(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $2\theta = 3\text{--}54^\circ$ , 1867 beobachtete unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.036$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56328, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] IR-Spektren: Nujol-Verreibungen, CsI-Scheiben, Bruker-Gerät IFS-88 (Zahlenwerte in  $\text{cm}^{-1}$ ). **1**:  $830\text{ st}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{SeNSe}$ ),  $570\text{ st}$ ,  $545\text{ m}$  ( $\delta\text{SeNSe}$ ),  $340\text{ vst}$  ( $\nu\text{SeCl}_{\text{terminal}}$ ),  $220\text{ vst}$  ( $\nu\text{SeClSe}$ ). **2**:  $922\text{ vst}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{SeNSe}$ ),  $813\text{ st}$  ( $\nu_{\text{e}}\text{SeNSe}$ ),  $595\text{ m}$ ,  $564\text{ w}$ ,  $546\text{ w}$ , ( $\delta\text{SeNSe}$ ),  $404\text{ w}$ ,  $352\text{ st}$  ( $\nu\text{SeCl}$ ,  $\nu\text{GaCl}_4$ ).
- [9] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener, E. Kindler, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 598.
- [10] O. Glemser, E. Kindler, B. Krebs, R. Mews, F. M. Schnepel, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 657.
- [11] H. G. Hauck, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 180.
- [12] U. Müller, P. Klingelhöfer, U. Kynast, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *520*, 18.
- [13]  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren: Acetonitrillösungen, externer Standard  $\text{SeMe}_2$ , Meßtemperatur  $20^\circ\text{C}$ , Bruker-Gerät AM 400, Meßfrequenz  $76.312\text{ MHz}$ ,  $41046\text{ Scans}$  für **1**,  $2800\text{ Scans}$  für **2**.
- [14] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2053.
- [15] Die Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 90 [18] durchgeführt. Für Se wurde das LANL1DZ-Pseudopotential [19] benutzt, das mit einem Satz d-Funktionen erweitert wurde (Koeffizient 0.038). Für Cl wurde ein 3-21G(d)-Basissatz [20a] eingesetzt und für N ein 6-31G(d)-Basissatz [20b].
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [18] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foreman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**.
- [19] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [20] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *66*, 217; b) W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.

### Chelatkomplexe tripodaler, aliphatischer Triisocyanidliganden\*\*

Von F. Ekkehardt Hahn\* und Matthias Tamm

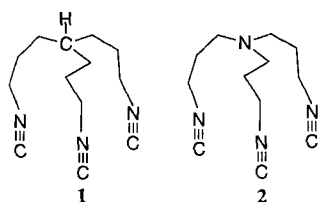
Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Koordinationschemie mehrzähliger Isocyanide im Hinblick auf die

[\*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. M. Tamm

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

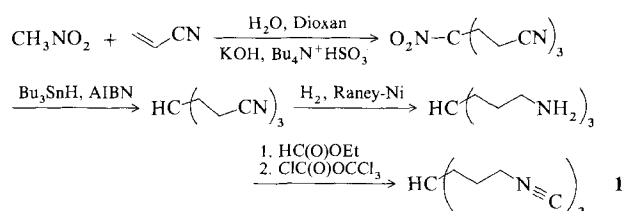
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF-Aktiengesellschaft danken wir für ein Promotionsstipendium für M. T.

Herstellung stabiler Hexaisocyanidkomplexe von  $^{99m}\text{Tc}$  als Myokard-Perfusionsagentien<sup>[1, 2]</sup>. Kürzlich konnten wir nachweisen, daß aromatische, tripodale Triisocyanide trotz der linearen M-CNR-Einheit im Metallkomplex Chelatkomplexe der Form *fac*-[(Triisocyanid)W(CO)<sub>3</sub>] bilden<sup>[3]</sup>. Dabei wurden – je nach Ligandentyp – drei 18- oder 20gliedrige Chelatringe gebildet, die zu den größten Ringsystemen in metallorganischen Verbindungen zählen. Wir haben nun das aliphatische Triisocyanid Ctalc **1** hergestellt und seine Koordinationschemie untersucht. Versuche, mit dem ähnlichen Liganden Ntalc **2** Chelatkomplexe zu erhalten, führten stets zu unlöslichen Produkten. Dieses Verhalten läßt sich durch



die Protonierung des zentralen Stickstoffatoms<sup>[3]</sup> oder durch die Bildung von Polymeren aufgrund der geringeren Anzahl von Gerüstatomen (es können Ringe mit einer maximalen Größe von zwölf Atomen entstehen) erklären. Ctalc **1** kann an der zentralen Methineinheit nicht mehr protoniert werden, so daß das koordinationschemische Verhalten aliphatischer Triisocyanide mit einer geringen Zahl von Gerüstatomen unter Ausschluß der Protonierung des Liganden untersucht werden kann.

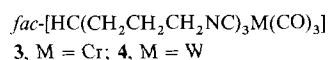
**1** wurde gemäß Schema 1 synthetisiert und als farbloses Öl isoliert sowie durch Elementaranalysen, IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert<sup>[4]</sup>. Das



Schema 1. Synthese von **1**.

400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von **1** zeigt drei Gruppen von Signalen<sup>[4]</sup>. Die Protonen der Methylengruppen neben den Isocyanidfunktionen erscheinen durch  $^{14}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung als Triplett von Triplets bei  $\delta = 3.41$ . Das Signal für das Proton der zentralen Methineinheit und für die Protonen der benachbarten Methylengruppen bilden ein Multiplett bei  $\delta = 1.45$ . Die verbleibenden Methyleneinheiten ergeben ein breites Multiplett bei  $\delta = 1.69$ . Die hier beobachtete  $^2J(^{14}\text{N}-^1\text{H})$ -Kopplung in aliphatischen Isocyaniden wurde bereits beschrieben<sup>[3, 6]</sup>.

Die Umsetzung von **1** mit  $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{C}_7\text{H}_8$  = Cycloheptatrien, M = Cr, W) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt zu den farblosen Komplexen **3** bzw. **4**. Die neuen Verbindungen wurden



durch Elementaranalysen, Massenspektrometrie, IR- sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie vollständig charakteri-

siert<sup>[5]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die Komplexe **3** und **4** sind sehr ähnlich, weichen aber stark vom Spektrum des freien Liganden **1** ab (Abb. 1). In **4** ist die Multiplizität des Signals für die Methylengruppe D durch Koordination der Isocyanidfunktionen an das Metallatom von einem Triplett von Triplets im freien Liganden zu einem Triplett bei  $\delta = 3.65$  erniedrigt worden. Wie erwartet, wird die  $^{14}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung durch die Koordination der Isocyanidfunktion an ein Metallzentrum aufgehoben. Daher werden auch für die Signale der Methylengruppen C (quint) und B (dt) nur die erwarteten  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungsmuster beobachtet. Am auffälligsten wird das Signal des Protons an der zentralen Methingruppe verändert. Es erfährt eine Tieffeldverschiebung von mehr als  $\Delta\delta = 1$  und erscheint als Septett bei  $\delta = 2.48$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal einer mit drei Propylresten substituierten Methingruppe ist nach unserem Wissen noch nie bei so tiefem Feld beobachtet worden.

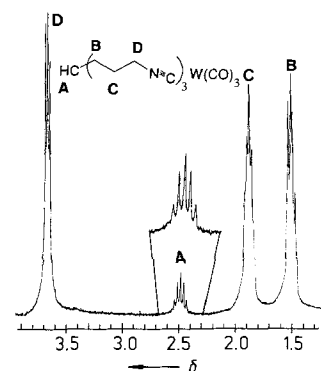
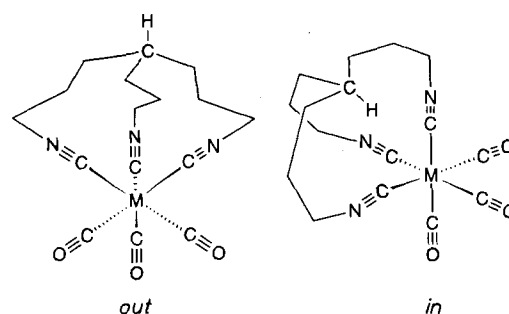


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **4**.

Durch die Tieffeldverschiebung des Signals der Methingruppe kann auf die Struktur der gebildeten Chelatkomplexe **3** und **4** geschlossen werden. Aus früheren Untersuchungen von Metallkomplexen tripodaler Liganden mit einem Stickstoffatom als zentralem Gerüstatom ist bekannt, daß dieses Atom die *in*-<sup>[3, 7]</sup> oder die *out*-Konfiguration<sup>[3]</sup> annehmen kann. Ähnliche Isomere sind für den koordinierten Liganden **1** mit zentraler Methineinheit möglich (Schema 2).



Schema 2. *in*- und *out*-Isomere für Komplexe des Typs *fac*-[HC(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>].

Die Tieffeldverschiebung des Signals der Methinprotonen in **3** und **4**<sup>[5]</sup> läßt sich nur mit dem Vorliegen von *in*-Isomeren erklären, denn hier würde das Proton der Methingruppe in den entschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der NC-Dreifachbindungen eindringen, woraus die beobachtete Tieffeldverschiebung resultiert. In der *out*-Konfiguration sollte dieses Proton nicht entschirmt werden, so daß dessen chemische Verschiebung ungefähr der im freien Liganden entspricht. Um diese Hypothese zu stützen und um zu zei-

gen, daß auch aliphatische Triisocyanide mit einer geringen Anzahl von Gerüstatomen Chelatkomplexe bilden können, wurde eine Strukturanalyse mit Kristallen von **4** durchgeführt<sup>[8]</sup>.

Einkristalle von **4** können aus Dichlormethan/Hexan (1:1) durch langsames Abdampfen der Lösungsmittel bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> zeigt, daß die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gezogenen Schlußfolgerungen korrekt sind (Abb. 2 links). Der Ligand koordiniert mit drei Isocyanidgruppen an das Wolframatom unter Bildung von drei 12gliedrigen Chelatrungen. **4** und das wahrscheinlich isostrukturelle **3** sind die ersten Chelatkomplexe mit aliphatischen tripodalen Triisocyanidliganden.

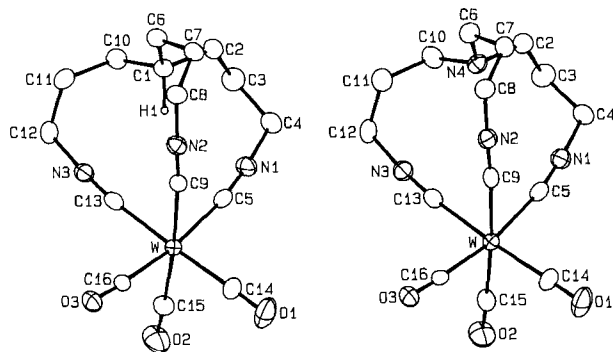


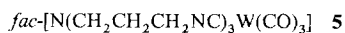
Abb. 2. ORTEP-Zeichnungen von **4** (links) und **5** (rechts) im Kristall ohne Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H1 in **4**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **4** [**5**]: W-C5 2.138(3) [2.130(4)], W-C9 2.131(3) [2.125(4)], W-C13 2.119(3) [2.114(4)], W-C14 2.005(3) [1.999(4)], W-C15 1.994(3) [1.996(4)], W-C16 1.989(3) [1.983(4)], O1-C14 1.153(4) [1.157(5)], O2-C15 1.158(4) [1.157(5)], O3-C16 1.152(4) [1.160(5)], N1-C5 1.159(4) [1.158(5)], N2-C9 1.151(4) [1.165(5)], N3-C13 1.152(4) [1.157(5)], C1-H1 1.11(5); W-C5-N1 170.3(3) [170.1(3)], W-C9-N2 171.6(2) [171.3(3)], W-C13-N3 174.5(3) [173.6(3)], C5-N1-C4 174.7(3) [174.8(4)], C9-N2-C8 173.4(3) [174.6(4)], C13-N3-C12 174.1(3) [171.6(4)].

Die Qualität der Röntgenbeugungsdaten ( $2\theta_{\max}$  55° bei –100(5) °C) ermöglichte die Bestimmung und Verfeinerung der Positionsparameter von H1. Damit ließ sich eindeutig die postulierte *in*-Konfiguration der zentralen Methingruppe in **4** nachweisen. Der C1-H1-Vektor zeigt auf das W-Atom [Winkel C1-H1-W 177(3)°]. Die Abstände von H1 zu den Stickstoffatomen liegen zwischen 2.69(4) und 2.78(5), der H1-W-Abstand beträgt 3.56(5) Å. Mit diesen Daten läßt sich nun die beobachtete Tieffeldverschiebung des Signals für das Methinproton durch Eindringen desselben in den entschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der NC-Dreifachbindungen schlüssig erklären.

Die Beeinflussung der chemischen Verschiebung von Protonen durch deren Wechselwirkung mit aromatischen Ringssystemen sind mehrfach beschrieben worden, z.B. die bemerkenswerte Hochfeldverschiebung von Methinprotonen in bestimmten Cyclophanen<sup>[9]</sup>. Im Gegensatz dazu berichten wir hier über die Induktion einer Tieffeldverschiebung, die durch Koordination des Liganden an ein Metallzentrum und die daraus resultierende Konfigurationsänderung des Liganden verursacht wird.

Nachdem wir nun zeigen konnten, daß auch aliphatische tripodale Triisocyanide wie **1** mit nur elf Gerüstatomen Chelatkomplexe bilden können, wurden die Versuche mit dem Liganden Ntalc 2 wiederholt. Wird **2** in hoher Verdünnung mit [(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)W(CO)<sub>3</sub>] umgesetzt, so entstehen nicht die von uns ursprünglich postulierten Polymere<sup>[3]</sup>, sondern ebenfalls ein löslicher monomerer Komplex, der vollständig charakterisiert wurde. Mikroanalytische Daten, das <sup>1</sup>H-NMR- sowie

das IR-Spektrum<sup>[5]</sup> deuten auf die Bildung von Komplex **5** hin. Diese Annahme wird durch die Strukturanalyse von **5** bestätigt (Abb. 2 rechts). Auch hier liegt ein Chelatkomplex mit drei 12gliedrigen Ringen vor. Das zentrale Stickstoffatom ist nicht protoniert, und der Ligand nimmt die *in*-Konfiguration an.



Die Bindungsparameter für **4** und **5** liegen im erwarteten Bereich. Sie sind für vergleichbare Parameter in beiden Komplexen im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Die aliphatischen Triisocyanide sind schwächere  $\pi$ -Acceptoren als die bereits beschriebenen aromatischen Triisocyanide<sup>[3]</sup>. Daher sind die W-CN-Abstände länger als in Verbindungen des Typs *fac*-[(aromatisches Triisocyanid)W(CO)<sub>3</sub>]. Die W-C-N-Winkel weichen bis zu 10° von der Linearität ab, während die W-C-O-Winkel nahezu linear sind.

Mit den Verbindungen **3–5** konnte gezeigt werden, daß auch aliphatische Triisocyanide mit einer geringen Anzahl von Gerüstatomen in der Lage sind, Chelatkomplexe mit niederwertigen Übergangsmetallen zu bilden. Im Vergleich zu den aromatischen Triisocyaniden<sup>[3]</sup> fällt auf, daß die beträchtliche Verminderung der Zahl von Gerüstatomen (von 17 bzw. 19) auf 11 die Fähigkeit zur Chelatbildung nicht wesentlich beeinflußt.

Eingegangen am 8. April 1992 [Z 5293]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 143192-52-3; **2**, 2456-97-5; **3**, 143192-53-4; **4**, 143192-54-5; **5**, 131457-41-5; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 75-52-5; H<sub>2</sub>C=CHCN, 107-13-1; O<sub>2</sub>NC(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub>, 1466-48-4; HC(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub>, 61582-70-5; HC(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 123652-86-8.

- [1] M. J. Abrams, A. Davison, A. G. Jones, C. E. Costello, H. Pang, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2798–2800.
- [2] Q.-S. Li, T. L. Frank, D. Franceschi, H. N. Wagner, Jr., L. C. Becker, *J. Nucl. Med.* **1988**, *29*, 1539–1548.
- [3] F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 213–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 203–205; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, C19–C21; F. E. Hahn, M. Tamm, A. Dittler-Klingemann, R. Neumeier, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1683–1686; F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1992**, *11*, 84–90.
- [4] Korrekte Elementaranalyse. Ausgewählte physikalische Daten von **1**: Gesamtausbeute 31% (bezogen auf Nitromethan); farbloses Öl; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 2148 (NC); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.41 [t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.6 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6.5 Hz, 6 H; CH<sub>2</sub>NC], 1.69 (m, br, 6 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49–1.43 (m, br, 7 H; HC-CH<sub>2</sub> und HC-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156.07 (t, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C) = 5.6 Hz; NC), 41.52 (t, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C) = 6.7 Hz; CH<sub>2</sub>-NC), 35.35 (HC-CH<sub>2</sub>), 29.60 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.82 (HC-CH<sub>2</sub>).
- [5] Korrekte Elementaranalysen für **3–5**. Analytische Daten: **3**: Ausbeute 23%, farblose Kristalle; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 2162, 2120 (NC), 1933, 1859 (CO); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.60 (t, 6 H; CH<sub>2</sub>NC), 2.43 (septett, 1 H; HC-CH<sub>2</sub>), 1.82 (quint, 6 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.44 (dt, 6 H; HC-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 206.57 (CO), 151.00 (br, NC), 46.09 (CH<sub>2</sub>-NC), 35.49 (HC-CH<sub>2</sub>), 34.88 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.61 (HC-CH<sub>2</sub>). – **4**: Ausbeute 13% farblose Kristalle; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 2167, 2122 (NC), 1930, 1849 (CO); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.65 (t, 6 H; CH<sub>2</sub>NC), 2.48 (septett, 1 H; HC-CH<sub>2</sub>), 1.86 (quint, 6 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50 (dt, 6 H; HC-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 206.57 (CO), 150.78 (br, NC), 46.09 (CH<sub>2</sub>-NC), 35.49 (HC-CH<sub>2</sub>), 34.87 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.60 (HC-CH<sub>2</sub>); MS (70 eV):  $m/z$  485 ( $M^+$ , 27.3%), 457 ( $M^+$  – CO, 17.0), 429 ( $M^+$  – 2 CO, 100), 401 ( $M^+$  – 3 CO, 95.5). – **5**: Ausbeute 15%; farblose Kristalle; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 2160, 2115 (NC), 1932, 1854 (CO); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.65 (t, 6 H; CH<sub>2</sub>NC), 2.47 (t, 6 H; NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 (quint, 6 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 207.40 (CO), 151.78 (br, NC), 56.77 (N-CH<sub>2</sub>), 45.18 (CH<sub>2</sub>-NC), 28.33 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); MS (70 eV):  $m/z$  486 ( $M^+$ , 73.6%), 458 ( $M^+$  – CO, 51.0), 430 ( $M^+$  – 2 CO, 55.9), 402 ( $M^+$  – 3 CO, 100.0).
- [6] I. D. Kuntz, P. von R. Schleyer, A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1533–1534.
- [7] F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Mook, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224–225; A. R. Bulls, C. G. Pippin, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2627–2632; T. M. Garrett, T. J. McMurphy,

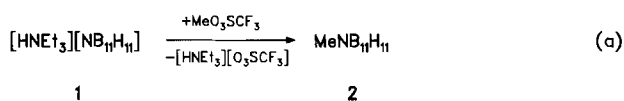
M. W. Hossaini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *ibid.* **1991**, *113*, 2965–2977.

- [8] Strukturbestimmungen der Komplexe **4** [5]:  $C_{16}H_{19}N_3O_3W[C_{15}H_{18}N_3O_3W]$ ,  $a = 7.974(2)$  [7.8685(12)],  $b = 13.588(2)$  [13.468(3)],  $c = 8.104(2)$  [8.1525(11)] Å,  $\beta = 99.52(3)$  [98.501(12)]°,  $V = 866.0(6)$  [854.4(5)] Å<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  [ $P2_1$ ],  $\rho_{\text{exp}} = 1.88$  [1.90],  $\rho_{\text{ver}} = 1.861$  [1.890] gcm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 68.29$  [69.23] cm<sup>-1</sup>, 3981 [3015] symmetrieunabhängige Reflexe ( $h, \pm k, \pm l$ , polare Achse), gemessen bei  $-100(5)$ °C im  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ$ – $55^\circ$  [ $2^\circ$ – $50^\circ$ ]. Strukturlösung in beiden Fällen mit Patterson-Methoden, Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern. Positionsparameter von H1 in **4** wurden einer Differenz-Fourier-Analyse entnommen und verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome auf berechneten Positionen ( $d(\text{C-H}) = 0.95$  Å) mit  $B_{\text{eq}(\text{H})} = 1.3 B_{\text{eq}(\text{C})}$ ,  $R = 0.0149$  [0.0151],  $R_w = 0.0216$  [0.0199] für 3882 [2930] Reflexe mit  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ . Das kristallographisch korrekte Enantiomer in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  wurde in beiden Fällen durch Verfeinerung des invertierten Strukturmodells bestimmt. Das Strukturmodell mit dem besseren  $R$ -Wert wurde jeweils als korrekt angesehen (Unterschied in den  $R$ -Werten 1.8 [1.9]%). 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-56469, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. A. Pascal, Jr., C. G. Winans, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3007–3010; R. P. L'Esperance, A. P. West, Jr., D. Van Engen, R. A. Pascal, Jr., *ibid.* **1991**, *113*, 2672–2676.

## Öffnung eines Aza-*closo*-dodecaborans zum Aza-*nido*-dodecaborat\*\*

Von Franc Meyer, Jens Müller, Peter Paetzold\* und Roland Boese

Aza-*closo*-dodecaboran  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  ist mit Dicarba-*closo*-dodecaboran  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  isoelektronisch<sup>[1]</sup>. Das Ikosaedergerüst von  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  wird beim Angriff von Basen zum elfatomigen Gerüst von Dicarba-*nido*-undecaborat  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$  abgebaut<sup>[2]</sup>. Wir wollten diese Reaktion auf  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  übertragen. Allerdings ist das N-gebundene Proton von  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  so sauer, daß es schon von einer schwachen Base wie  $\text{NEt}_3$  quantitativ unter Bildung von  $[\text{HNEt}_3][\text{NB}_{11}\text{H}_{11}]$  **1** abgespalten wird<sup>[1]</sup>. Vor dem Studium eines Basenangriffs am  $\text{B}_{11}$ -Gerüst von  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  war es daher nötig, das N-Atom durch Alkylierung zu schützen. Deshalb wurde das Salz **1** mit dem starken Methylierungsmittel Methyltriflat umgesetzt und  $\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}$  **2** erhalten [Gl. (a)]. Die drei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **2**, ihr Intensitätsverhältnis von 5:5:1 und die charakteristischen B-H-Kopplungskonstanten lassen an der strukturellen Analogie zwischen  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  und seinem Methylderivat **2** keinen Zweifel.

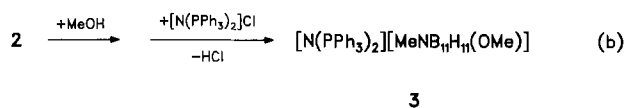


Die Verbindung **2** addiert Methanol im Verhältnis 1:1 und bildet dabei die Säure  $\text{H}[\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}(\text{OMe})]$ , die im Lösungsmittel Dichlormethan in Gegenwart eines Überschusses an Methanol vollständig dissoziiert vorliegt. In reiner Form läßt sich die freie Säure nicht isolieren, vielmehr führt das Abziehen des Lösungsmittels zum vollständigen Abbau

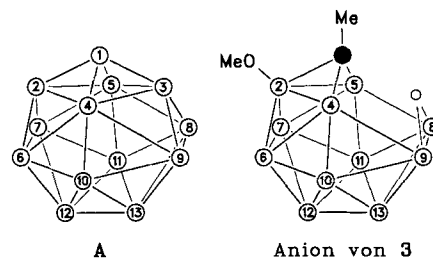
[\*] Prof. Dr. P. Paetzold, F. Meyer, Dr. J. Müller  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, W-5100 Aachen  
Priv.-Doz. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

in noch unbekannte Bruchstücke. Gibt man zur Lösung der Säure das Salz  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ , so erhält man Produkt **3** [Gl. (b)], dessen Anion mit dem Anion der Säure identisch ist, wie die übereinstimmenden NMR-Spektren zeigen.



Die Konstitution des Anions von **3** leitet sich vom hypothetischen *closo*-Tridecaborat  $\text{B}_{13}\text{H}_{13}^{2-}$  **A**<sup>[3]</sup> dadurch ab, daß man das Atom B3 herausnimmt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum findet man sieben Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:2:2:1:2:1, so daß drei B-Atome auf einer Spiegelebene liegen, nämlich B2, B12 und B13, von denen eines, B2, keine B-H-Kopplung zeigt. Das 2D- $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gibt



die Konnektivität des  $\text{B}_{12}$ -Gerüsts wieder; das Fehlen des Kreuzpeaks zwischen B2 und B4/B5 wird für eine durch ein N-Atom überbrückte B-B-Bindung erwartet<sup>[4]</sup>. Auch das  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum besteht aus sieben Signalen der B-gebundenen H-Atome mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:2:2:2:1:2, deren Zuordnung mit Hilfe des 2D- $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums gelingt. Insbesondere sind die Atome B8/B9 außer an je ein terminales noch an ein Brücken-H-Atom gebunden, und das Atom B2 koppelt mit keinem H-Atom.

Die widerspruchsfreie Zuordnung der spektroskopischen Daten zur Konstitution des Anions von **3** in Lösung stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse überein (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Während alle 21 Stickstoff-fernen B-B-Abstände im Erwartungsbereich von 1.71 bis 1.91 Å liegen, sind sowohl die beiden Abstände B4-B9 und B5-B8 im offenen Fünfeck des Clusters als auch die vom N-Atom verbrückten

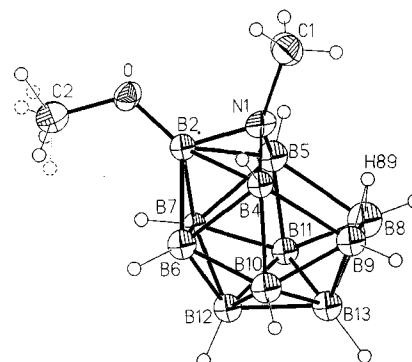


Abb. 1. Struktur des Anions von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å], Standardabweichungen in Klammern: N1-B2 1.490(5), N1-B4 1.520(9), N1-B5 1.604(10), B2-B4 2.004(9), B2-B5 2.107(10), B2-B6 1.813(8), B2-B7 1.814(8), B4-B6 1.910(10), B4-B9 1.969(9), B4-B10 1.852(8), B5-B7 1.863(9), B5-B8 2.053(10), B5-B11 1.724(8), B6-B7 1.797(10), B6-B10 1.782(10), B6-B12 1.788(9), B7-B12 1.740(8), B7-B11 1.774(9), B8-B11 1.714(10), B8-B9 1.819(11), B9-B10 1.766(10), B9-B13 1.727(9), B10-B12 1.755(11), B10-B13 1.820(11), B11-B12 1.837(11), B11-B13 1.791(11), B12-B13 1.821(6), N1-C1 1.464(5); B2-O 1.356(4).