

**6a, b:** 3 mmol des Phosphorylids **5a** (1.03 g) bzw. **5b** (1.25 g) werden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.53 g gepulvertem  $\text{AlCl}_3$  (4 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  schnell filtriert. Nach Entfernen aller bei 0.01 Torr flüchtigen Bestandteile werden **6a, b** spektroskopisch rein als schwach gelbe Pulver erhalten, die aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Überschichten mit *n*-Hexan umkristallisiert werden können. Ausb. 80–85%.

**10a, b:** Eine Lösung von **6a, b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit einer äquimolaren Menge Pyridin versetzt. Nach Entfernen aller bei 0.01 Torr flüchtigen Bestandteile der klaren Reaktionslösung wird der zurückbleibende, farblose Feststoff aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan wie oben beschrieben umkristallisiert. Ausb. > 90%.

**16:** Zu 1.0 g **10a** (2.1 mmol) in 20 mL Toluol werden mit einer Spritze bei  $0^\circ\text{C}$  0.38 g  $\text{Na}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 mL Toluol getropft. Nach 30 min röhren bei  $0^\circ\text{C}$  wird die leuchtend orange gefärbte Reaktionslösung filtriert, im Vakuum (0.01 Torr) stark eingeeignet, mit *n*-Hexan bis zur beginnenden Fällung von **16** versetzt und 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  belassen. Ausb. 64%. Ausbeuteverluste treten durch langsame Zersetzung von **16** in der Reaktionslösung ein, die wir auf Reaktion von  $\text{NaAlCl}_4$  mit  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  zurückführen. Ein Erwärmern der Reaktionslösung oder lange Reaktionszeiten sollten daher ebenfalls vermieden werden.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5953]

- [1] a) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627; b) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 57.
- [2] Beispieldweise Untersuchungen an Methylenphosphanen,  $\text{RP}=\text{CR}_2$ , und Iminophosphanen,  $\text{RP}=\text{NR}$ : a) W. W. Schoeller, J. Niemann, R. Thiele, W. Haug, *Chem. Ber.* **1990**, *124*, 417, zit. Lit.; b) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217, zit. Lit.
- [3] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *ibid.* **1992**, *104*, 92 bzw. **1992**, *31*, 99; c) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673.
- [4] M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701.
- [5] U. Fleischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414, zit. Lit.
- [7] Phosphetane: a) O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1987; b) E. Fluck, B. Neumüller in *Rings, Clusters, and Polymers of Main Group and Transition Metals* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 201.
- [8] **5a:** Schmp. 82–83 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 98.3$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 45.6$  [ $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 67$  Hz, PCSi];  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.34$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.32 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 6.91–7.63 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -0.9$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 6.2$  Hz]. **–5b,b'** (zwei Rotamere, die durch Rotation des Naphthyrlings um  $90^\circ\text{C}$  um die Bindung zum ylidischen Kohlenstoffatom ineinander überführt werden, und die nur in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren unterschieden werden können. Andere Angaben beziehen sich auf das Gemisch): Schmp. 106–107 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 101.9$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 47.8$  [ $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 61$  Hz, PCSi];  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = -0.05$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.26 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.52 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 7.33–8.46 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -3.7$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 4.3$  Hz]. **–5b':**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = -0.04$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.27 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.53 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 7.33–8.46 [aromat. CH]. **–6a:** Schmp. 102–103 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 82.3$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (Numerierung vgl. Schema 1):  $\delta = 43.8$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 44$  Hz, C3], 132.6 [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 26$  Hz, C1], 172.9 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 29$  Hz, C2];  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.33$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.47 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.52 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 4.34 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 26.6$  Hz, CH], 6.44–6.64 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -9.4$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 5.8$  Hz]. **–6b:** Schmp. 135–136 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 81.7$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR (Numerierung vgl. Schema 1):  $\delta = 42.4$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 46$  Hz, C3], 131.4 [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 11$  Hz, C1], 172.7 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 26$  Hz, C2];  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.39$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.55 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.60 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 4.43 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 20.8$  Hz, CH], 6.30–7.59 [aromat. CH];  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -10.6$  [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{Si}) = 5.8$  Hz].
- [9] G. Fodor, S. Nagubandi, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1279.
- [10] **13a:** Schmp. 122 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 89.5$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 34.1$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 32.5$  Hz, PCSi];  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.42$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.49 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.68 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 17.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 3.71 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.1$  Hz, CH], 7.20–7.90 [aromat. CH]. **–13b:** Schmp. 142 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 84.5$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 35.4$  [d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 30.8$  Hz, PCSi];  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.54$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.55 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 11.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 1.73 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 4.04 [d,  $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 16.1$  Hz, CH], 7.47–8.19 [aromat. CH].
- [11] **6b:**  $P_{21/c}$ ,  $a = 13.981(7)$ ,  $b = 12.632(6)$ ,  $c = 17.302(9)$  Å,  $\beta = 113.48(4)^\circ$ ,  $V = 2803$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ . 3646 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.051$  (320 Parameter); **10b:**  $P_{21b}$ ,  $a = 15.437(8)$ ,  $b = 17.987(9)$ ,  $c = 20.256(10)$  Å,  $V = 5624$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ . 3042 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.052$  (320 Parameter). Intensitätsmessung: Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -scan); Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop. Methylgruppen-Wasserstoffatome als Teil einer starren Gruppe mit

gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, restliche H-Atome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57361, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

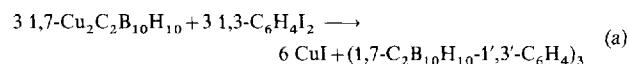
- [12] J. M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell University Press, New York, **1953**, Kap. 8.
- [13] J. E. Bartmess, S. S. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2931.
- [14] W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel, H. Bock, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4206; H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3759.
- [15] **16:**  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 78.3$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.19$  (s,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ), 1.47 [d,  $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 14.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 5.82–7.17 [m, aromat. CH].
- [16] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1 (Hrsg.: Houben-Weyl-Müller), Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 616.

## (1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ -1',3'- $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>, ein cyclisches Trimer aus *meta*-Carborandiyl- und *meta*-Phenyleneinheiten: eine neue Art von Makrocyclus\*\*

Von William Clegg, Wendy R. Gill, J. A. Hugh MacBride und Kenneth Wade\*

Ikosaedrische Carborane  $\text{R}'\text{R}''\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  mit geeignet funktionalisierten Arylgruppen R an einem oder beiden Kohlenstoffatomen sind in mehrerer Hinsicht von beträchtlichem Interesse: z.B. in der Therapie durch Bor-Neutroneneinfang (BNCT)<sup>[11]</sup>, in Polymeren für Hochtemperaturanwendungen<sup>[12]</sup>, als Ausgangsmaterial für Borcarbid-Keramiken<sup>[13]</sup> und im Zusammenhang mit ihren nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften<sup>[14]</sup>. Hier beschreiben wir das cyclische Trimer **1**, ein neuartiges Arylcarboran, das nicht nur die chemische Basis für die zuvor genannten Anwendungen erweitert, sondern auch das erste Beispiel einer neuen Klasse von Cyclophanen<sup>[15]</sup> ist, die sich zu multifunktionalen Liganden umsetzen lassen sollten, die mit Calixarenen<sup>[16]</sup>, Makrocyclen und Sphäranden<sup>[17]</sup> verwandt sind.

**1** wurde zunächst in einer Ausbeute von 5% aus der Reaktion zwischen 1,7- $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , dem Dikupfer(I)-Derivat des *meta*-Carborans, und *meta*-Diiodbenzol in 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart von Pyridin [Gl. (a)] isoliert (eine



Reaktionsfolge, die wir für die Arylierung von *ortho*- und *meta*-Carboranen entwickelt haben<sup>[18]</sup>.

**1** kristallisiert in Form gut ausgebildeter Prismen aus Benzol. Seine Struktur als cyclisches Trimer mit nahezu dreizähligiger Symmetrie (Abb. 1) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die B-B-, B-C- und C-C-Bindungslängen und -winkel im Molekülgerüst liegen im erwarteten Bereich für ikosaedrische Carborane und für Benzolringe<sup>[19]</sup>. Zwar stimmen die in Lösung gemessenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **1** (nachstehend) mit der  $D_{3h}$ -Symmetrie überein, die man für eine coplanare Anordnung aller drei Benzolringe, deren Ebene die Carboran-Ikosaeder halbiert, erwarten würde; im Kristall jedoch nehmen die Moleküle

[\*] Prof. K. Wade, Dr. W. R. Gill, Dr. J. A. H. MacBride  
Chemistry Department, Durham University  
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 91/374-3745

Prof. W. Clegg  
Chemistry Department, Newcastle University (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

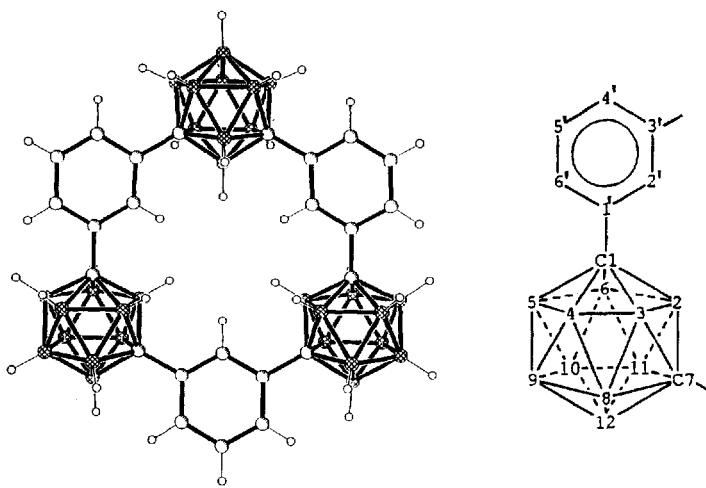


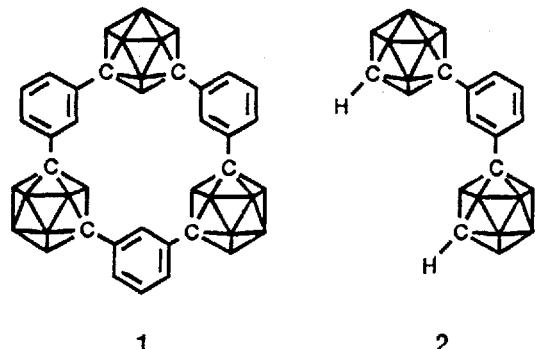
Abb. 1. Links: Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å]: C1-C1' und C7-C3' 1.510, C-C (Phenylen) 1.388, C1/7-B2/3 1.709, C-B (Carboran) 1.730, B-B 1.774, B-H 1.10, C-H 1.00. Rechts: Numerierungsschema für **1**.

eine schalenförmige Konformation ein, bei der die Ikosaeder im Durchschnitt um 17° aus der Ebene, die durch ihre Kohlenstoffatome definiert wird, nach hinten geneigt sind, während die Benzolringe um durchschnittlich 17° aus derselben Ebene nach vorne geneigt sind. Diese Verzerrungen bringen die Wasserstoffatome, die an die am weitesten ins Innere des Moleküls ragenden Boratome B3 gebunden sind, viel enger zusammen (mittlerer H-H-Abstand 3.16 Å) als die an die Atome B2 gebundenen (der zweite Satz nach innen ragender Boratome: mittlerer H-H-Abstand hier 4.47 Å). Die Wasserstoffatome an den nach innen ragenden Ringkohlenstoffatomen C2' definieren ein nahezu gleichseitiges Dreieck (mittlere Kantenlänge 3.70 Å). Im Zentrum des Moleküls bilden somit die an Bor gebundenen Wasserstoffatome einen Pyramidenstumpf, dessen Grundfläche ein Dreieck mit einer Kantenlänge von 4.47 Å und dessen Schnittfläche ein Dreieck mit einer Kantenlänge von 3.16 Å ist. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome nehmen Positionen nahe der Ebene des oberen Dreiecks der an Bor gebundenen Wasserstoffatome ein. Die Positionen der Wasserstoffatome differieren somit deutlich von der dreifach  $\mu_4$ -überbrückten trigonal-prismatischen Anordnung, die man für die aus den NMR-Untersuchungen in Lösung abgeleitete  $D_{3h}$ -Symmetrie erwarten würde.

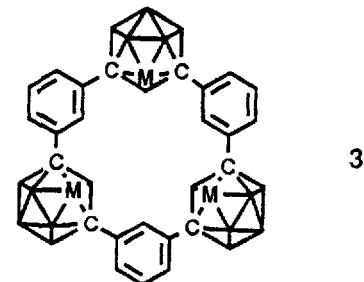
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** in  $\text{CDCl}_3$  erscheint das Resonanzsignal der nach innen ragenden Protonen des Benzolrings (H2') bei bemerkenswert tiefem Feld ( $\delta = 8.14$ ), verglichen mit den Werten ( $\delta = 7.21$  für H5',  $\delta = 7.34$  für H4' und H6') für die äußeren Protonen der Benzolringe, die im erwarteten Bereich liegen. Die Tieffeldverschiebung der inneren Protonen ist eindeutig eine Konsequenz der makrocyclischen Struktur, da das Resonanzsignal der entsprechenden Protonen im Modellfragment **2** (dargestellt aus  $1,7\text{-Cu}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  und  $1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}_2$  im Molverhältnis 2:1) bei  $\delta = 7.48$  liegt. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheint das Resonanzsignal von drei der vier chemisch verschiedenen Phenyl-Kohlenstoffatome in **1** und **2** bei gleichem Feld, nur das Signal von C2' in **1** liegt bei höherem Feld ( $\delta = 125.0$ ) als das des entsprechenden Protons in **2** ( $\delta = 127.7$ ).

Erste  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an **1** und **2** zeigen im Falle von **1** ein ungewöhnliches Tieffeldsignal von Bor-gebundenen Protonen, das wahrscheinlich den drei Paaren der inneren Protonen (H2 und H3) zuzuordnen ist, da es mit dem bei höchstem Feld liegenden  $^{11}\text{B}$ -Resonanzsignal (gewöhnlich dem von B2 und B3)<sup>[10]</sup>, kop-

pelt. Ein Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **1** mit denen von **2** und anderen Diaryl-*meta*-carborane<sup>[10]</sup> zeigt eine Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals bei tiefstem Feld, das wahrscheinlich von den zu den Kohlenstoffatomen antipodal liegenden Boratomen (B5 und B12) herrührt. Die



UV-Spektren von **1** und **2** ähneln einander; ein Konjugationseffekt aufgrund der Ringbildung tritt nicht auf. Standard-Deborierungs/Metallierungsreaktionen<sup>[11]</sup> eröffnen die Möglichkeit, **1**, das auch aus dem Dikupferderivat von **2** und  $1,7\text{-}(3'\text{-IC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  zugänglich ist, als Gründgerüst zu verwenden, um zwei- und dreikernige Cluster des Typs **3** zu bilden, wobei die Metalle oder Metallkomplexfragmente Ikosaederplätze besetzen, die ursprünglich von den B2-H2- oder B3-H3-Einheiten in **1** eingenommen wurden. Entsprechend derivatisiert könnte **1** in



Polymere eingebaut oder für BNCT genutzt werden. Heterocyclische Varianten von **1**, beispielsweise aus der Reaktion von  $1,7\text{-Cu}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  mit 2,6-Dibrompyridin<sup>[12]</sup>, lassen sich als neue ringförmige Liganden einsetzen.

#### Experimentelles

**1:** meta-Carboran ( $1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ; 2.89 g, 20 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan ( $80 \text{ cm}^3$ ) wurde nacheinander mit *n*-Butyllithium (42 mmol in  $26 \text{ cm}^3$  Hexan), Kupfer(I)-chlorid (4.65 g, 47 mmol), Pyridin ( $12 \text{ cm}^3$ ) und 1,3-Diiodbenzol (6.64 g, 20 mmol) versetzt und 86 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Eingießen der Reaktionslösung in verdünnte Salzsäure (4 M,  $300 \text{ cm}^3$ ) wurde das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wurde anschließend gewaschen, getrocknet, in Toluol gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Die mit Cyclohexan eluierte erste Fraktion wurde nach Kristallisation aus Benzol als **1** identifiziert, Schmp.  $375\text{--}378^\circ\text{C}$ . Korrekte C,H-Analyse. MS:  $m/z$  625–661 ( $M^+$ ), korrektes Isotopenmuster für  $\text{C}_{24}\text{B}_{10}\text{H}_{42}$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3080w, 3040w (ArCH), 2642vs, 2596vs (BH), 1609s, 1588s, 1491s (Arengerrüst), 1432s, 1327m, 1185m, 1108s, 1098s, 1018m, 1004m, 912m, 884m, 844s, 812s, 778m, 738s (Carborangerüst), 688s ( $m\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 610m, 442m.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta = 76.3$  (Carboran-C), 125.0 (C2'), 128.9 (C4',6), 129.2 (C5'), 135.2 (C3');  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.8\text{--}4.2$  (m, 10H, BH), 7.21 (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, 5H'), 7.34 (dd,  $J = 7.6, 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, H4',6'), 8.14 (t,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H, H3');  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 2.37$  (s, 2H), 2.54 (s, 4H, H4,6,8,11) 2.87 (s, 2H), 3.69 (s, 2H), 7.21 (m, 1H, 5H'), 7.34 (m, 2H, H4',6'), 8.14 (s, 1H, H3');  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 160.5 MHz):  $\delta = 7.0$  (br s),  $-9.6$ ,  $-10.3$  (br d),  $-13.7$  (br s). UV-VIS (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 261 (3.93), 267 (4.04), 273 (3.99).

2: Auf die gleiche Weise wurde 2 hergestellt, aber es wurden *meta*-Carboran und Diodbenzol im Molverhältnis 2:1 eingesetzt. Das Rohprodukt wurde mit heißem Butanol extrahiert und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 240–244 °C. Korrekte C,H-Analyse. MS:  $m/z$  344–366 ( $M^+$ , korrektes Isotopenmuster für  $C_{10}B_{20}H_{26}$ ). IR (KBr):  $\nu_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3065 (Carboran-CH); 2600 (BH), 1608, 1592s, 1488 (Arengerüst), 1090, 1008, 996, 909, 832, 812, 684 ( $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 728 (Carborangerüst). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  = 55.1 (C7), 77.5 (C1), 127.7 (C2), 128.0 (C4',6), 128.4 (C5'), 135.2 (C1',3'); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 3.07 (Carboran-CH), 7.14 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H5'), 7.35 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H4',6), 7.48 (s, 1H, H2'); <sup>1</sup>H(<sup>1</sup>B)-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.18, 2.25, 2.44, 2.59 (BH) und Carboran-CH- und Aryl-CH-Signale wie zuvor; <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 160.5 MHz, relative Intensitäten in Klammern):  $\delta$  = -4.15(1), -8.63(1), -10.49(4), -13.41(2), -15.27(2). UV/VIS (THF):  $\lambda_{max}$  [nm] (lg<sub>e</sub>) = 274 (3.27).

Eingegangen am 16. April 1993 [Z 6010]

- [1] J. Plesek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269; M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 327.
- [2] H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, I. R. Stephenson, K. Wade, *Polym. Commun.* **1991**, *32*, 272; D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, J. A. H. MacBrice, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 793.
- [3] L. G. Sneddon, M. G. L. Mirabelli, A. T. Lynch, P. J. Fazen, K. Su, J. S. Beck, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 407.
- [4] D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 67; D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. L. Hagitt, H. R. Powell, S. A. Westcott, T. B. Marder, N. J. Taylor, D. R. Kanis, *ibid.* **1993**, *3*, 139.
- [5] F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1991**.
- [6] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1989**.
- [7] G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1991**.
- [8] R. Coul, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBrice, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.
- [9] 1:  $M_r$  = 654.88, monoklin.  $P2_1/n$ ,  $a$  = 12.147(4),  $b$  = 14.596(7),  $c$  = 21.263(7) Å,  $\beta$  = 91.73(4)°,  $V$  = 3768(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{ber.}$  = 1.154 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1344, Cu<sub>K<sub>α</sub></sub>-Strahlung,  $\lambda$  = 1.54184 Å,  $\mu$  = 0.36 mm<sup>-1</sup>. Mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer wurden bei 170 K 6260 unabhängige Reflexe gemessen ( $\theta_{max}$  = 130°). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit  $F^2$  für alle 6260 unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren).  $wR_2$  =  $[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$  = 0.1927,  $R$  [für  $F$ -Werte der 4789 beobachteten Reflexe mit  $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ ] = 0.0565. GoOF mit  $F^2$  = 1.051 für 656 Parameter. Programme: SHELXS-86 und SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] M. A. Fox, Dissertation, University of Durham, **1991**.
- [11] R. N. Grimes, *Metal Interaction with Boron Clusters*, Plenum, New York, **1982**.
- [12] J. A. H. MacBrice, K. Wade, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Molekulare Erkennung im Innern einer starren Wirtverbindung: Strukturänderungen in carboxylatoverbrückten Dimetall(II)-Komplexen beim Wechsel von sterischer Hinderung zu Wasserstoffbrückenbindungen\*\*

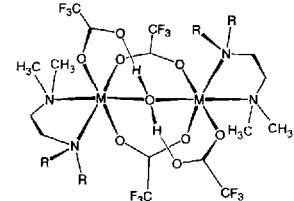
Von Karl S. Hagen\*, Rene Lachicotte, Alex Kitaygorodskiy und Abdelaziz Elbouadili

Professor Richard H. Holm zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vielfalt an Reaktionen, die molekulare Sauerstoff ( $O_2$ ) mit den Dieisen(II)-Nicht-Häm-Proteinen<sup>[1]</sup> Hämerythrin (Hr, reversible Bindung), Ribonucleotid-Reductase (R2, Erzeugung des Tyrosinradikals)<sup>[2]</sup> und Methan-Mo-

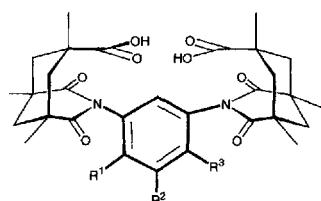
noxygenase (MMO, Hydroxylierung von  $CH_4$  zu  $CH_3OH$ ) eingehen kann, hat vermutlich zwei Gründe: Die Liganden des Dieisenzentrums sind identisch, und die Stereochemie dieses Komplexes ist variabel, was auf die Struktur der Proteinumgebung zurückgeführt werden kann, im Falle von Hr und R2 ein aus vier Helices gebildetes  $\alpha$ -Faß. Die beiden Fe<sup>II</sup>-Zentren in Hr werden von zwei Carboxylato- und einem Hydroxoliganden verbrückt, fünf endständige Histidinreste vervollständigen die Koordinationssphäre; in R2 dagegen findet man nur zwei verbrückende Carboxylatoliganden, dafür jedoch jeweils zwei terminale Histidinreste und Carboxylatoliganden. Die Ligandensphäre des reaktiven Zentrums von MMO ist weit weniger gut untersucht; man nimmt an, daß sich die Eisenatome in einer sauerstoffreichen Umgebung befinden. Die Strukturanalyse von apo-R2<sup>[2d]</sup> zeigte eine Gruppe von vier Carboxylatoliganden, von denen bei zweien die O-Atome 290 pm voneinander entfernt sind, sowie zwei Histidinreste.

Unsere ursprünglichen Modellkomplexe der reduzierten Form der Proteine basierten auf der Wechselwirkung von zwei Fe<sup>II</sup>-Zentren mit vier Carboxylatoliganden und hatten die allgemeine Formel  $[M_2(OH_2)(O_2CR)_4(tmen)_2]$  **1** ( $M$  = Fe<sup>II</sup>,  $R$  = CH<sub>3</sub>, Ph<sup>[3]</sup>, CF<sub>3</sub> (= **1**-Fe), CMe<sub>3</sub>;  $M$  = Co<sup>II</sup>,  $R$  = CF<sub>3</sub> (= **1**-Co); tmen = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoethan). All diesen Komplexen fehlt die Asymmetrie des Metalloproteins; wir haben daher nach Liganden gesucht, die mehrere in definierter Weise angeordnete funktionelle Gruppen tragen und die folglich der Proteinumgebung und den damit verbundenen geometrischen Beschränkungen näherkommen.



**1-Fe**  $R = CH_3$ ;  $M = Fe^{II}$   
**1-Co**  $R = CH_3$ ;  $M = Co^{II}$   
**4**  $R = H$ ;  $M = Co^{II}$

Rebek et al. haben eine Reihe starrer Nischenmoleküle wie **2a**<sup>[5]</sup> hergestellt, die aufgrund ihrer Konfiguration als Wirtverbindungen für Modelle von Metalloproteinen in Frage kommen, besonders für solche von Nicht-Häm-Proteinen, deren Dieisen(II)-Zentren von Carboxylatoliganden koordiniert sind. Neben dem bekannten Liganden **2a** haben wir auch die Dicarbonsäure **2b** und **2c** hergestellt mit dem Ziel, unseren Modellkomplexen möglicherweise eine größere Flexibilität zu verleihen, die Symmetrie zu verändern sowie <sup>19</sup>F-Markierungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen anzubringen. Ligandenaustauschreaktionen zwi-



**2a**  $R^1 = R^3 = CH_3$ ;  $R^2 = H$   
**2b**  $R^1 = CH_3$ ;  $R^2 = R^3 = H$   
**2c**  $R^2 = CF_3$ ;  $R^1 = R^3 = H$

schen den Dicarbonsäuren **2a–c** und **1-Co/1-Fe** führten zu aquaverbrückten zweikernigen Komplexen des Typs **3**; aus den Dicarbonsäuren und dem zweikernigen Cobaltkomplex **4** (= **1-Co** mit  $R = H$  statt  $R = CH_3$ ) entstanden Komplexe des Typs **5**.

[\*] Prof. K. S. Hagen, R. Lachicotte, Dr. A. Kitaygorodskiy, Dr. A. Elbouadili

Department of Chemistry, Emory University  
 1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)  
 Telefax: Int. + 404/727-6586

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil vom University Research Committee der Emory University und von den National Institutes of Health (GM 46506) gefördert.