

die  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungsenergie mit  $-1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Dieses Ergebnis ist mit dem des ersten Cyclus identisch, und wir können keine signifikante *tert*-Butyl- $\pi$ -Wechselwirkung in diesen Komplexen nachweisen. Die  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkung ist also elektrostatischen Ursprungs, da aromatische Protonen eine größere positive Partialladung haben als Alkylprotonen<sup>[2]</sup>. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen mit der molekularen Drehwaage und mit dem molekularen Reißverschluß könnte in geringfügigen Unterschieden in Geometrie oder Solvatation begründet sein.

Das Verfahren der doppelten Strukturvariation in einem Cyclus ist eine leistungsfähige Methode zur quantitativen Bestimmung von kleinen Wechselwirkungsenergien, und die molekularen Reißverschlüsse haben für diesen Zweck eine ideale Struktur. Im Prinzip kann die Methode auf die Untersuchung jeder nichtkovalenten Wechselwirkung angewendet werden, vorausgesetzt, daß zwei wechselwirkende funktionelle Gruppen an den Enden des Reißverschlusses in geeigneter Orientierung fixiert werden können. Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß mit dieser Methode sehr schwache Wechselwirkungen gemessen werden können: Die Kante-auf-Fläche- $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungsenergie im hier untersuchten Komplex beträgt  $-1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies ist kein universell anwendbarer Wert für Kante-auf-Fläche- $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen, sondern ist nur für den vorliegenden Fall gültig. Er ist aber ein Richtwert für die wahrscheinliche Stärke solcher Wechselwirkungen in ähnlichen Komplexen, wobei die festgestellte nichtkovalente Wechselwirkung immer auch durch sekundäre Wechselwirkungen beeinflußt wird und vom Lösungsmittel sowie von der relativen Orientierung und dem Substitutionsmuster der beiden wechselwirkenden aromatischen Ringe abhängt.

Eingegangen am 15. Januar 1996 [Z 8725]

**Stichworte:** Molekulare Erkennung · Wasserstoffbrücken ·  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen

- [1] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23–28.
- [2] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101–109.
- [3] S. F. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5410–5419; F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annuziata, J. S. Siegel, *ibid.* **1993**, *115*, 5330–5331; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, *117*, 1271–1293.
- [4] C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 1025–1054.
- [5] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774.
- [6] J. G. Vinter, *J. Comp. Mol. Des.* **1994**, *8*, 653–668.
- [7] L. Serrano, M. Bycroft, A. R. Fersht, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 465–475.
- [8] A. P. Bisson, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. P. Walther, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10292–10293.
- [9] Weitere Beispiele zur Anwendung von thermodynamischen Cyclen zur Bestimmung von schwachen Wechselwirkungen: Y. Kato, M. M. Conn, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3279–3284; Y. Aoyama, M. Asakawa, A. Yamagishi, H. Toi, H. Ogoshi, *ibid.* **1990**, *112*, 3145–3151; Y. Aoyama, M. Asakawa, Y. Matsui, H. Ogoshi, *ibid.* **1991**, *113*, 6233–6240.
- [10] M. S. Searle, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10690–10697.
- [11] Eine Beschränkung dieses Ansatzes besteht darin, daß bei intermolekularen Komplexen die Komplexierungsentropie teilweise die Komplexierungsenthalpie kompensiert, und das Ausmaß dieser Kompensation kann bei jedem der vier Komplexe unterschiedlich sein. Es ist unklar, wie bedeutend dieser Effekt ist, aber dies heißt für unsere Versuche, daß der mit Gleichung (a) bestimmte Wert für die  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkung eine untere Grenze der maximal möglichen Wechselwirkung ist, die in einem System auftreten würde, in dem alle intermolekularen Freiheitsgrade aufgehoben sind. Siehe Lit. [12] und M. S. Searle, M. S. Westwell, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 141–151.
- [12] A. E. Mark, W. F. Vangunsteren, *J. Mol. Biol.* **1994**, *240*, 167–176.
- [13] Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende spektroskopische Daten.
- [14] K. A. Connors, *Birding Constants*, Wiley, New York 1987, S. 21–101.
- [15] Kristallstrukturdaten von **6** ( $C_{22}H_{31}NO$ ):  $M_r = 337.49$ ; blockförmige Kristalle aus Dichlormethan; Kristallabmessungen  $0.54 \times 0.33 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ; mono-

klin,  $a = 10.360(3)$ ,  $b = 9.983(3)$ ,  $c = 21.152(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.670(10)^\circ$ ,  $V = 2180.4(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.028 \text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $P2_1/n$  (eine Variante von  $P2_1/c$ ,  $C_{2h}^5$ , Nr. 14), Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $\mu(\text{Mo}_K_\alpha) = 0.062 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 736$ . Die Daten wurden im Bereich  $3.5 < 2\theta < 45^\circ$  bei Raumtemperatur auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit der  $\Omega$ -Scanmethode gesammelt. 3875 gemessene und Lorentz- sowie Polarisations-, aber nicht Absorptions-korrigierte Reflexe, 1564 unabhängige Reflexe mit  $|F|/\sigma(|F|) > 4.0$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen  $F^2$  verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen einbezogen und im „Riding“-Modus verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte gegen  $R = 0.087$  ( $wR_2 = 0.2971$ , für alle 2853 Daten, 226 Parameter, Mittelwert und Maximum  $\delta/\sigma$  0.000/0.000), alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die minimale und maximale Restelektronendichte waren  $-0.226$  bzw.  $0.181 \text{ e \AA}^{-3}$ . Ein Gewichtungsschema  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1473 P^2) + 1.4184 P]$  mit  $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$  wurde in den späteren Stufen der Verfeinerung verwendet. Komplexe Streufaktoren wurden dem Programm Paket SHELXL93 entnommen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-47“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [16] G. Klebe, F. Diederich, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1993**, *345*, 37–48.
- [17] Der Fehler berücksichtigt keine systematischen Fehler, die für Messungen solcher kleiner Bindungsenergien typisch sind. Unterschiedliche Titrationsmethoden ergeben kleine, aber signifikante Änderungen in den gemessenen Assoziationskonstanten, aber systematische Fehler dieser Art werden in einem thermodynamischen Cyclus dadurch ausgeschlossen, daß alle Experimente im Cyclus unter identischen Bedingungen durchgeführt werden.
- [18] S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4497–4498.

## $\mu_3$ -Imidofunktionalisierte Molekülcluster vom Chevrel-Sargent-Typ, eine neue Klasse von anorganisch-organischen Hybridverbindungen: Herstellung und Alkylierungsreaktionen\*\*

Santiago Uriel, Kamal Boubekeur, Patrick Batail\* und Jesús Orduna

1995 berichteten wir über die Synthese von mit Chalkogenen angereicherten,  $\mu_3$ -Heteroatom-substituierten sechskernigen chalkogen- und halogenhaltigen Clusterdianionen  $(nBu_4N)_2[Re_6Q_5(\mu_3-E)Cl_2(Cl_6^a)]$  ( $Q = S, Se$ ;  $E = O, S, Se, Te$ ), die durch Reaktion der Clustermonoanionen  $[Re_6Q_5^iCl_3^i(Cl_6^a)]^-$  mit  $(Me_3Si)_2E$  bei Raumtemperatur erhalten werden können<sup>[1]</sup> ( $i$  bezeichnet einen Liganden, der eine Fläche des  $Re_6$ -Oktaeders überdeckt,  $a$  einen apicalen, terminalen Liganden, der nur an ein einziges Rheniumatom gebunden ist). Wir berichten nun über effiziente Reaktionen, in denen ein flächenüberdachender  $\mu_3$ -Chloroligand ( $Cl^i$ ) durch Behandeln des Clustermonoanions mit Bis(trimethylsilyl)amin-Derivaten von Aminosubstituenten ersetzt wird. Außerdem – und das ist besonders wichtig – wird gezeigt, daß die  $\mu_3$ -imidofunktionalisierten Clusterkerne,

\* Prof. Dr. P. Batail, Dr. S. Uriel, Dr. K. Boubekeur  
Institut des Matériaux de Nantes  
UMR 110 CNRS-Université de Nantes  
2, rue de la Houssinière, F-44072 Nantes (Frankreich)  
Telefax: Int. +40373995  
E-mail: batail@cnrs-imn.fr

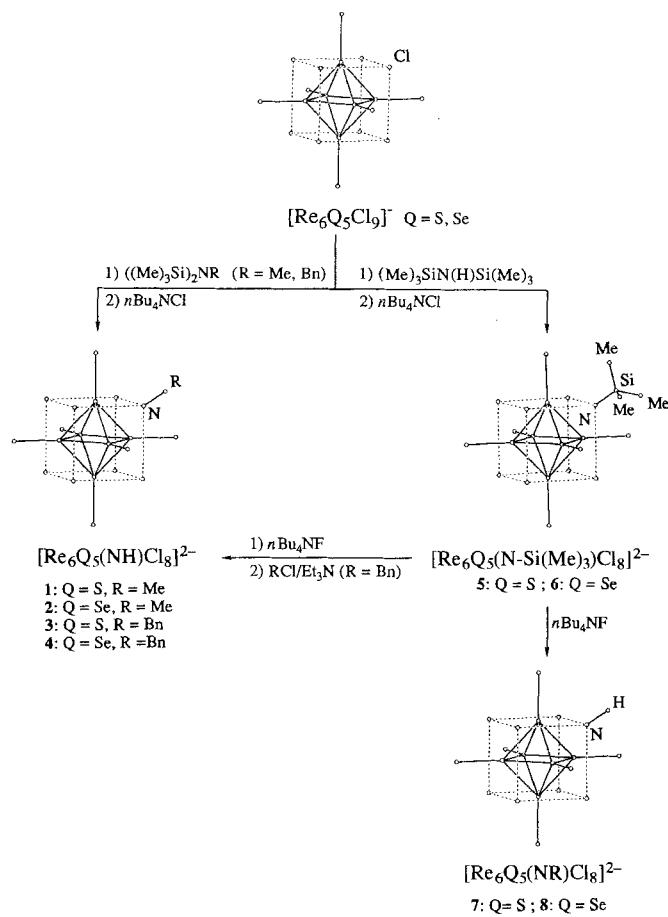
Dr. J. Orduna  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza, E-50009 Zaragoza (Spanien)

\*\* Diese Arbeit wurde von der CNRS, der Région Pays de Loire, vom Conseil Général de Loire Atlantique und von der Stadt Nantes gefördert. Wir danken der Siemens AG für die CCD-Röntgendiffraktionsdaten einer Verbindung.

$[Re_6Q_5(\mu_3-NR)Cl_2]^{4+}$ , die isostrukturell und isoelektronisch zu den Chevrel-Sargent-Clusterkernen  $[Mo_6Q_8]^{4-}$ <sup>[2a, b]</sup> sind, mit Elektrophilen reagieren. Dies ist ein seit langem angestrebtes Ziel in dieser Chemie<sup>[2c-h]</sup>.

Die Reaktion von  $(nBu_4N)[Re_6Q_5Cl_8]$  ( $Q = S, Se$ ) mit  $(Me_3Si)_2NR$  ( $R = Me, CH_2Ph$ ) und die anschließende Zugabe von  $nBu_4NCl$  im Überschuß ergibt die Verbindungen **1–4** in guten Ausbeuten (Schema 1). Wie bereits beim Halogenid-

Chalkogenid-Austausch gezeigt<sup>[1, 3]</sup> besteht die Triebkraft dieser Substitutionsreaktionen neben der Bildung von  $Me_3SiCl$  in der Bildung der Clusterdianionen, der thermodynamisch stabilsten Clusterform. Neben den überzeugenden chemischen Analysendaten erwies sich die Negativ-Flüssigkeits-Sekundärionen-Massenspektrometrie<sup>[4]</sup> (LSIMS-Daten siehe Tabelle 1) wegen der Ladung der neuen Verbindungen als äußerst nützlich, um deren Zusammensetzung zu bestimmen. Alle für die dianionischen Cluster in  $(nBu_4N)_2[Re_6Q_5ECl_8]$  ( $E = O, S, Se, Te$ )<sup>[1]</sup> charakteristischen Fragmentierungen treten bei **1–4** auf. Es werden jedoch noch einige zusätzliche Signale identifiziert, genau zugeordnet und als für den Aminosubstituenten spezifisch erkannt (für den Rest R spezifische Fragmentierungen siehe Tabelle 1). So werden aus **1–4** in der Gasphase durch Abspaltung des N-Methyl- oder N-Benzyl-Liganden die Anionen  $[Re_6Q_5Cl_6]^-$ ,  $[Re_6Q_5Cl_5]^-$  und  $[Re_6Q_5Cl_4]^-$  erzeugt (Tabelle 1). Kollisionsinduzierte Dissoziations(CID)-Experimente zeigen eindeutig, daß diese durch Reaktionen in der Gasphase und nicht durch Matrixprozesse gebildet werden. Die Vorstufenionen-Spektren der  $[Re_6Q_5Cl_6]^-$ -Ionen ( $m/z = 1489.4$  für  $Q = S; m/z = 1725.1$  für  $Q = Se$ ) machen deutlich, daß sie aus  $[Re_6Q_5(\mu_3-NR)Cl_8]^-$ -Ionen entstehen. Darüber hinaus sprechen die von **1–4** erhaltenen Tochterionen-Spektren der  $[Re_6Q_5(\mu_3-NR)Cl_8]^-$ -Ionen – in Abbildung 1 ist das von **3** dar-



Schema 1. Reaktionsschema der Synthese von **1–8**. Die Gegenionen der anionischen Cluster sind in allen Fällen  $nBu_4N$ -Ionen. Bn = Benzyl.

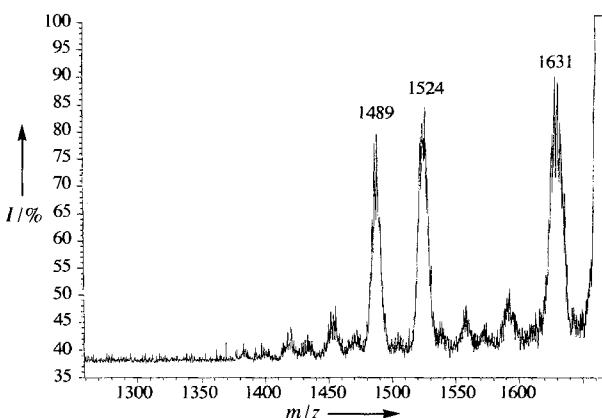


Abb. 1. CID-Tochterionenspektrum des  $[Re_6S_5(\mu_3-NCH_2Ph)Cl_8]^{2-}$ -Ions (rechts, Intensität außerhalb des Meßbereiches). Zerfall in der Gasphase in  $[Re_6S_5(\mu_3-NCH_2Ph)Cl_7]^-$  ( $m/z$  1631),  $[Re_6S_5Cl_6]^-$  ( $m/z$  1524) und  $[Re_6S_5Cl_5]^-$  ( $m/z$  1489).

Tabelle 1. Negativ-Ionen-LSIMS-Daten von  $(nBu_4N)_2[Re_6Q_5(\mu_3-NR)Cl_8]$ , **1–8**,  $m/z$  (relative Häufigkeit [%]) [a].

Anion	1, Q = S R = Me	3, Q = S R = $CH_2C_6H_5$	5, Q = S R = $Si(Me)_3$	7, Q = S R = H	2, Q = Se, R = Me	4, Q = Se, R = $CH_2C_6H_5$	6, Q = Se, R = $Si(Me)_3$	8, Q = Se R = H
$[Bu_4NRe_6Q_5NRCl_8]^-$	1832.6 (41)	1908.7 (80)	1890.8 (50)	1818.6 (63)	2068.4 (50)	2144.4 (41)	2126.4 (45)	2054.4 (63)
$[Re_6Q_5NRCl_7]^-$	1590.4 (85)	1666.4 (73)	1648.4 (62)	1576.3 (82)	1826.1 (100)	1902.1 (100)	1884.1 (93)	1812.1 (80)
$[Re_6Q_5NRCl_6]^-$	1555.4 (100)	1631.4 (100)	1613.4 (100)	1541.4 (100)	1791.1 (84)	1867.1 (86)	1849.1 (100)	1777.1 (100)
$[Re_6Q_5NRCl_5]^-$	1518.4 (29)	1594.5 (63)	1576.4 (75)	1504.4 (70)	1754.1 (20)	1830.2 (45)	1812.2 (55)	1740.1 (71)
$[Re_6Q_5NRCl_4]^-$		1559.5 (35)	1541.5 (88)	1469.4 (52)	1795.2 (29)	1777.2 (77)	1742.2 (59)	1707.3 (42)
$[Re_6Q_5NRCl_3]^-$			1506.5 (77)	1434.5 (34)			1707.3 (42)	1670.2 (34)
$[Re_6Q_5NRCl_2]^{2-}$	795.2 (15)	833.2 (15)	824.2 (7)	788.2 (8)	913.0 (5)	951.1 (20)	942.1 (12)	906.0 (5)
Zuordnung von Fragmentierungen, die für die Reste R spezifisch sind.								
$[Re_6Q_5NSi(Me)_2Cl_8]^-$			1633.4 (45)				1869.1 (56)	
$[Re_6Q_5NSi(Me)_2Cl_7]^-$			1598.4 (20)				1834.1 (47)	
$[Re_6Q_5NSi(Me)_2Cl_6]^-$			1561.4 (43)				1797.1 (52)	
$[Re_6Q_5NSi(Me)_2Cl_5]^-$			1526.5 (30)				1762.2 (40)	
$[Re_6Q_5NSi(Me)_2Cl_4]^-$			1491.5 (37)					
$[Re_6Q_5Cl_6]^-$	1489.4 (41)	1489.4 (76)			1725.1 (25)	1725.1 (55)		
$[Re_6Q_5Cl_5]^-$	1454.4 (45)	1454.4 (66)			1690.2 (20)	1690.2 (41)		
$[Re_6Q_5Cl_4]^-$	1419.5 (31)	1419.5 (62)			1655.2 (13)	1655.2 (33)		

[a]  $m/z$ -Wert des häufigsten Ions der Isotopenverteilung, einschließlich der Signale über  $m/z = 300$ .

gestellt – für eine Abspaltung von N-R, die von einer gleichzeitigen Abspaltung eines oder zweier Chloratome begleitet wird.

Diese Ergebnisse werden durch die vollständige röntgenografische Bestimmung der Molekülstruktur von **1** bestätigt (Abb. 2)<sup>[5]</sup>. Zu beachten ist, daß die  $\mu_3$ -NMe-Gruppe im

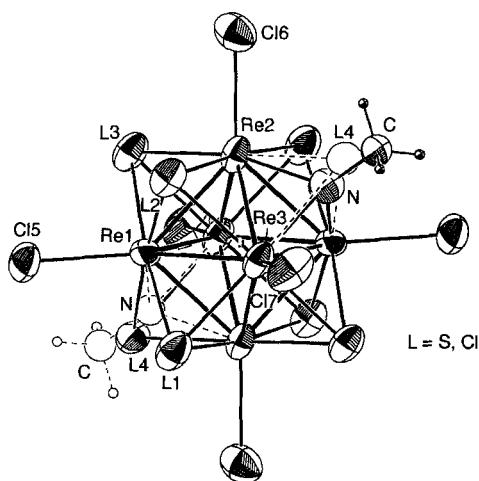


Abb. 2. Struktur des  $[Re_6S_5(\mu_3\text{-NMe})Cl_8]^{2-}$ -Dianions von **1** im Kristall (Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Kristall bezüglich zweier gegenüberliegender Flächen des  $Re_6$ -Oktaeders fehlgeordnet ist. Diese Flächen werden durch die Koordination der Imidogruppe nicht verzerrt. Außerdem scheinen die fehlgeordneten, gemischten  $\mu_3$ -Sulfido- und  $\mu_3$ -Chlorliganden L4 (Abb. 2) weiter von den jeweiligen  $Re_3$ -Flächen entfernt zu sein als die übrigen gemischten Sulfido- und Chlorliganden L1, L2 und L3. Deren Abstand von den jeweiligen Clusterflächen ähnelt beispielsweise dem in  $(nBu_4N)_2[Re_6S_6Cl_8]$ <sup>[3b]</sup>. Im Gegensatz dazu liegen die fehlgeordneten  $\mu_3$ -N-Atome näher an den  $Re_3$ -Flächen ( $d_{Re-N}$  2.013(45) Å) als die  $\mu_3$ -Sauerstoffatome in  $(nBu_4N)_2[Re_6S_5OCl_8]$ <sup>[11]</sup> ( $d_{Re-O}$  2.087(6) Å) und  $(Pr_4N)_2[Re_6Se_4O_2Cl_8]$ <sup>[3a]</sup> ( $d_{Re-O}$  2.083(14) Å und 2.094(19) Å für das  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Isomer). Bemerkenswert ist aber, daß in  $(nBu_4N)_2[Re_6S_5OCl_8]$  die durch ein Sauerstoffatom überdachte  $Re_3$ -Fläche zusammengezogen ist, wohingegen die durch das Schwefelatom überdachte Fläche aufgeweitet ist. Deshalb ist anzunehmen, daß der Clusterkern in **1** nur scheinbar unverzerrt ist, tatsächlich aber zwei verzerrte gegenüberliegende Clusterflächen (überdacht von einem  $\mu_3$ -N- bzw.  $\mu_3$ -S-Atom) vorliegen. Die Stauchung und die Aufweitung heben sich damit gegenseitig auf. Der für die Ladung des Clusters spezifische mittlere  $Re-Cl$ -Abstand beträgt 2.374(5) Å und liegt damit bei dem für ein Clusterdianion erwarteten Wert<sup>[1, 3b]</sup>.

Wie in Schema 1 dargestellt ist, wurden die Trimethylsilylaminlderivate **5** und **6** durch Reaktionen von  $(nBu_4N)[Re_6Q_5Cl_9]$  mit  $(Me_3Si)_2NH$  synthetisiert. Die Verbindungen wurden vollständig durch Elementaranalyse, LSI-Massenspektrometrie (Tabelle 1) und Röntgenstrukturanalyse (nur für **6**)<sup>[6]</sup> charakterisiert. Die Struktur des Anions von **6** ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Clusteranionen von **5** und **6** spalten im Gegensatz zu **1–4** unter LSIMS-Bedingungen keinen Silylamino-Liganden ab. Am charakteristischsten ist in diesem Fall der Verlust eines Methylradikals. Dadurch entstehen einige Signale jeweils 15 Masseneinheiten unter denen, die der schrittweisen Abspaltung der Chloratome zugeordnet werden können (Tabelle 1). Die Abspaltung einer Methylgruppe wurde durch CID-Experimente bestätigt.

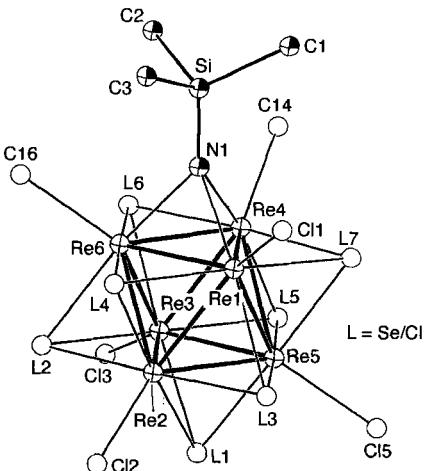


Abb. 3. Struktur des  $[Re_6Se_5(\mu_3\text{-NSiMe}_3)Cl_8]^{2-}$ -Dianions von **6** im Kristall.

Durch Fluoridionen als Nucleophile können die Trimethylsilylgruppen leicht entfernt werden<sup>[7]</sup>. Die Reaktion von **5** und **6** mit  $nBu_4NF$  liefert so die seit langem angestrebten Verbindungen **7** und **8** in hohen Ausbeuten. Auch diese wurden genau durch Elementaranalyse und LSIMS charakterisiert (Tabelle 1). Sowohl **7** und **8** als auch **3** und **4** sind in jedem organischen Lösungsmittel äußerst gut löslich. Deshalb konnten bisher keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gezüchtet werden.

Das letzte wichtige Ergebnis dieser Veröffentlichung liegt in dem Beweis dafür, daß die Clusterkerne mit  $\mu_3$ -NH-Funktionen tatsächlich spontan mit Elektrophilen reagieren. Dies wird durch eine Modellreaktion mit Benzylchlorid und katalytischen Mengen Triethylamin erreicht, was **3** und **4** ergibt. Beide Verbindungen wurden unabhängig davon über die direkten Substitutionsreaktionen synthetisiert.

Damit werden völlig neue Möglichkeiten eröffnet, die Chemie beispielhafter anorganisch-organischer Hybridverbindungen zu erweitern. Die molekularen Kernstücke dieser Verbindungen werden durch Hochtemperatur-Festkörpersynthesen hergestellt und anschließend bei Raumtemperatur mit modernen anorganischen Reaktionen – in diesem Fall durch Reaktionen von Iminoliganden mit Elektrophilen – zu neuen Verbindungen umgesetzt.

#### Experimentelles

Suspensionen von je 100 mg (ca. 50  $\mu\text{mol}$ ) von  $(nBu_4N)[Re_6Q_5Cl_9]$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}$ ) [3b] in je 50 mL wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden unter Argon mit einem ca. 20fachen Überschuß von  $(Me_3Si)_2\text{NMe}$ ,  $(Me_3Si)_2\text{NCH}_2\text{Ph}$  und  $(Me_3Si)_2\text{NH}$  versetzt. Die Reaktionsgemische wurden bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung der Ausgangsstoffen (5–8 h) gerührt. Anschließend wurde festes  $nBu_4\text{NCl}$  im Überschuß zugefügt, die Lösung 2 h gerührt und dann im Vakuum zur Trockne eingengt. Die orangefarbenen Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen und aus Acetonitril (ca. 15 mL) umkristallisiert.

**1:** Ausb. 68 mg, 60 %. Elementaranalyse für  $C_{33}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8$  ( $M = 2075.1$ ). Die experimentell bestimmten Werte dieser und aller folgenden Verbindungen sind in Klammern nach den berechneten angegeben: C 19.1 (18.75), H 3.64 (3.32), N 2.02 (2.26), S 7.72 (7.83), Cl 13.67 (13.34).

**2:** Ausb. 76 mg, 69 %. Elementaranalyse für  $C_{33}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$  ( $M = 2309.6$ ): C 17.16 (17.01), H 3.27 (3.05), N 1.82 (1.96), Cl 12.28 (12.52).

**3:** Ausb. 71 mg, 61 %. Elementaranalyse für  $C_{39}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8$  ( $M = 2151.2$ ): C 21.77 (22.1), H 3.70 (3.31), N 1.95 (2.07), S 7.45 (7.22), Cl 13.18 (12.97).

**4:** Ausb. 77 mg, 67 %. Elementaranalyse für  $C_{39}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$  ( $M = 2385.7$ ): C 19.63 (20.01), H 3.34 (3.15), N 1.76 (1.96), Cl 11.89 (11.62).

**5:** Ausb. 67 mg, 58 %. Elementaranalyse für  $C_{35}\text{H}_{81}\text{N}_3\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8\text{Si}$  ( $M = 2133.3$ ): C 19.71 (19.35), H 3.83 (3.47), N 1.97 (2.04), S 7.51 (7.69), Cl 13.30 (13.53).

**6:** Ausb. 62 mg, 55 %. Elementaranalyse für  $C_{35}\text{H}_{81}\text{N}_3\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8\text{Si}$  ( $M = 2367.8$ ): C 17.15 (17.81), H 3.45 (3.34), N 1.77 (1.71), Cl 11.98 (12.01).

Nucleophile Substitutionsreaktionen der Trimethylsilylaminderivate: Lösungen von je 100 mg (ca. 50 µmol) von **5** und **6** in je 50 mL CH<sub>3</sub>CN wurden mit einem ca. 10fachen Überschuß von nBu<sub>4</sub>NF unter 1%igem Zusatz von Silikagel versetzt. Die Reaktionsgemische wurden 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde festes nBu<sub>4</sub>NCl im Überschuß zugefügt und die Lösungen 2 h gerührt, filtriert und dann im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

**7:** Ausbeute 84 mg, 87%. Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>73</sub>N<sub>3</sub>Re<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> ( $M = 2061.1$ ): C 18.65 (18.82), H 3.57 (3.49), N 2.04 (2.31), S 7.78 (7.47), Cl 13.76 (13.42).

**8:** Ausbeute 86 mg, 89%. Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>73</sub>N<sub>3</sub>Re<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> ( $M = 2295.6$ ): C 16.74 (17.03), H 3.21 (3.76), N 1.83 (2.05), Cl 12.36 (12.48).

Alkylierungsreaktionen: Lösungen von je 50 mg (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Re<sub>6</sub>Q<sub>5</sub>( $\mu_3$ -NSiMe<sub>3</sub>)Cl<sub>8</sub>] ( $Q = S, Se$ ) in je 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden zunächst mit nBu<sub>4</sub>NF, dann mit einem Überschuß an Benzylchlorid und katalytischen Mengen Triethylamin versetzt. Die Reaktionsgemische wurden 18 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen. Nach Aufnahme in einem Gemisch aus Ethanol und Acetonitril (1:1) wurde ein Überschuß an nBu<sub>4</sub>NCl zugefügt, um einen vollständigen Austausch gegen jegliche anderen möglichen Ammoniumketionen wie z.B. PhMe<sub>3</sub>N<sup>+</sup> zu gewährleisten. Die Lösungen wurden im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Die LSI-Massenspektren der Produkte waren identisch mit denen von **3** und **4**.

eingegangen am 5. Januar 1996 [Z 8709]

**Stichworte:** Hybridverbindungen · Massenspektrometrie · organisch-anorganische Composite · Rheniumverbindungen

- [1] S. Uriel, K. Boubekeur, P. Batail, J. Orduna, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5307–5313.
- [2] a) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515; b) T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150–1162; c) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868–885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840–856; d) T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 764–770; e) D. H. Johnston, D. C. Gaswick, M. C. Lonergan, C. L. Stern, D. F. Shriner, *ibid.* **1992**, *31*, 1869–1873; f) N. Perchenek, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 103–108; g) S. J. Hilsenbeck, V. G. Young, Jr., R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1822–1832; h) G. M. Ehrlich, C. J. Warren, D. A. Vennos, D. M. Ho, R. C. Haushalter, F. J. DiSalvo, *ibid.* **1995**, *34*, 4454–4459.
- [3] a) O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4778–4784; b) J.-C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *ibid.* **1993**, *32*, 2894–2900.
- [4] Die LSI-Massenspektren wurden wie in Lit. [1] beschrieben aufgenommen. Für die CID-Experimente [8] wurde Helium als Stoßgas verwendet. Der Druck wurde so eingestellt, daß die Intensität des Hauptstrahls 50% des ursprünglichen Wertes betrug. Die Spektren wurden mit verknüpften Scans [9] und konstantem  $B/E^2/B$ -Verhältnis für die Tochterionen- bzw. für die Vorstufenionen-Spektren aufgenommen.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1**: C<sub>32</sub>H<sub>73</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>Re<sub>6</sub>,  $M_r = 2075.13$ , orangefarbene Kristalle, monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.895(3)$ ,  $b = 11.468(5)$ ,  $c = 18.365(4)$  Å,  $\beta = 90.87(2)^\circ$ ,  $V = 2715.5(1.5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.54 \text{ g cm}^{-3}$ ; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung; empirische Absorptionskorrekturen ( $\mu = 141.2 \text{ cm}^{-1}$ ). Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden bei 230 K 5943 unabhängige Reflexe mit  $\omega$ -2θ-Scans bis  $\theta = 27^\circ$  gemessen. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung der Kleinsten Fehlerquadrate von 266 Parametern für 3056 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  über die volle Matrix ergab eine Konvergenz gegen  $R = 0.036$  und  $R_w = 0.045$  ( $GOF = 1.297$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-51 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos beim Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: Int. +1233/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk) angefordert werden.
- [6] Vorläufige kristallographische Daten für **6**: C<sub>32</sub>H<sub>73</sub>N<sub>3</sub>SiCl<sub>8</sub>Se<sub>2</sub>Re<sub>6</sub>,  $M_r = 2365.78$ , orangefarbene, tafelartige Kristalle, monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 24.948(1)$ ,  $b = 11.7636(6)$ ,  $c = 22.279(1)$  Å,  $\beta = 111.287(1)^\circ$ ,  $V = 6092(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.58 \text{ g cm}^{-3}$ . Auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor wurden 20 696 Reflexe mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung bis  $\theta = 27^\circ$  gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Versuche, die vollständige Struktur und ihre trikline Tieftemperaturmodifikation zu bestimmen, sind noch nicht abgeschlossen und werden gesondert veröffentlicht.
- [7] a) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3257–3260; b) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, *ibid.* **1984**, *25*, 1887–1890.
- [8] a) K. Levens, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 589–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 509–519; b) F. W. McLafferty, P. F. Bente, R. Kornfeld, S.-C. Tsai, I. Howe, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2120–2129.
- [9] R. K. Boyd, *Spectrosc. Int. J.* **1982**, *1*, 169–200.

## Gangselektive Polymerisation von Isocyaniden durch zweikernige $\mu$ -Ethindiyyl-Komplexe\*\*

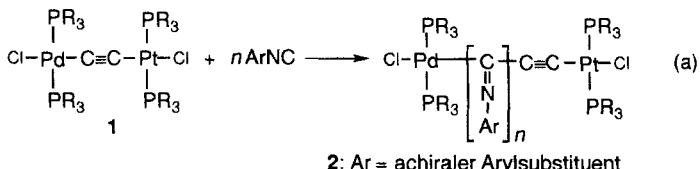
Fumie Takei, Koichi Yanai, Kiyotaka Onitsuka und Shigetoshi Takahashi\*

Der makromolekularen Asymmetrie, die sich aus der helicalen Struktur eines Polymergerüstes ergibt, wird gegenwärtig großes Interesse entgegengebracht. So wurde über Synthesen von helical-chiralen, optisch aktiven Polymeren aus Methacrylaten, Chloranil und Isocyanaten berichtet<sup>[1]</sup>. Derartige Polymere sind wegen ihrer stabilen helicalen Konformation als neuartige Materialien sowie wegen ihrer Verwandtschaft zu Biomolekülen von besonderer Bedeutung<sup>[2]</sup>.

Polyisocyanide haben eine 4<sub>1</sub>-helicale Struktur<sup>[3]</sup> und liegen aufgrund der gehinderten Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindungen im Polymergerüst typischerweise als ein 1:1-Gemisch aus rechts- (*P*) und linksgängigen (*M*) Konformationsisomeren vor. Durch eine gangselektive Polymerisation von Isocyaniden, die selektiv zu Produkten mit einer bevorzugten helicalen Gängigkeit führt (screw-sense-selective (SSS) polymerization), erhält man optisch aktive Polyisocyanide mit *P*-oder *M*-helicaler Struktur. Von Versuchen zur SSS-Polymerisation von Isocyaniden mit Übergangsmetallkatalysatoren, die mit chiralen Amin-<sup>[4]</sup>, Phosphan-<sup>[5]</sup> und Acetato-Liganden<sup>[6]</sup> modifiziert wurden, ist bereits berichtet worden. Auch chirale Isocyanide<sup>[7]</sup> wurden polymerisiert.

Wir zeigten kürzlich<sup>[8]</sup>, daß Isocyanide mehrfach nacheinander ausschließlich in die Pd-C-Bindungen des zweikernigen  $\mu$ -Ethindiyyl-Komplexes **1** inserieren und es dadurch zu einer neuartigen lebenden Polymerisation kommt. Interessanterweise sind einkernige Acetylid-Komplexe vom Typ [(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdX(C≡CR)] polymerisationsaktiv. Wir haben uns nun die Katalysatoreigenschaften von **1** zur SSS-Polymerisation von Isocyaniden zunutze gemacht.

Aus der Umsetzung von **1** mit *n* Äquivalenten Phenyl-, *p*-Tolyl- oder 4-*n*-Butylphenylisocyanid [Gl. (a)] isoliert man in nahe-



2: Ar = achiraler Arylsubstituent

3: Ar = m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>R\*, R\* = (-)-Menthyl

4: Ar = m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>R\*, R\* = (+)-Menthyl

zu quantitativer Ausbeute die Oligomere **2** (zum Beispiel mit  $n = 10$ ) und die Polymere **2** (zum Beispiel mit  $n = 100$ ). Da diese Verbindungen noch die aktive Endgruppe [-C-Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] tragen, können sie erneut als Initiatoren zur Polymerisation von Isocyaniden eingesetzt werden<sup>[8]</sup>. Wird zur Polymerisation ein chirales Isocyanid verwendet, führt seine Umsetzung mit **1** zu den chiralen Oligomer-Komplexen **3**, die zur Polymerisation weiterer Isocyanidmonomere herangezogen werden können.

[\*] Prof. Dr. S. Takahashi, F. Takei, K. Yanai, Dr. K. Onitsuka

The Institute of Scientific and Industrial Research

Osaka University, Ibaraki, Osaka 567 (Japan)

Telefax: Int. + 6/879-8459

E-mail: takahashi@sanken.osaka-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Reactive Organometallics, No. 05236104) des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.