

- $c = 13.609(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.56(1)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.471 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.733 \text{ mm}^{-1}$; 6624 unabhängige Reflexe; $T = 133 \text{ K}$; $R = 0.058$. 3: $\text{C}_{28}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.815(2)$, $b = 16.164(3)$, $c = 21.609(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.52(2)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.417 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.831 \text{ mm}^{-1}$; 6399 unabhängige Reflexe; $T = 293 \text{ K}$; $R = 0.067$, $wR = 0.066$. 4: $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.963(2)$, $b = 15.922(3)$, $c = 21.099(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.75(1)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.831 \text{ mm}^{-1}$; 5871 unabhängige Reflexe; $T = 293 \text{ K}$; $R = 0.059$, $wR = 0.064$. Die Intensitäten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer und Siemens-SMART-System (2) mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen; Absorptionskorrekturen wurden mit Ψ -Scans empirisch durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und gegen F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert; Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren; H-Atome auf berechneten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren. Das Proton der OH-Brücke in 3 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und problemlos verfeinert. Die Methylgruppen der Pivalinat-Ionen sind fehlgeordnet. Das Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket von G. M. Sheldrick (Universität Göttingen) wurde benutzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59 407 angefordert werden.
- [11] K. Wieghardt, K. Pohl, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1184.
- [12] Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (2–300 K) wurden auf einem SQUID-Magnetometer (MPMS Quantum Design) an festen Proben von 1–4 durchgeführt; die Rohdaten wurden um den berechneten diamagnetischen Anteil (Pascal-Konstanten) korrigiert. Anpassungsrechnungen an die $\chi_M T$ -Daten nach einem Matrixdiagonalisierungsverfahren unter Verwendung des isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modells mit $H = -2JS_1 \cdot S_2$ und Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung sowie einer paramagnetischen Verunreinigung p ergaben folgende Parameter: 1: $g = 1.95$, $|D| = 3.6 \text{ cm}^{-1}$; 2: $S_1 = S_2 = 3/2$, $g = 1.99$, $J = +10 \text{ cm}^{-1}$, $D = 0$, $p = 0$; 3: $S_1 = 5/2$, $S_2 = 2$; $g_1 = 2.0$, $g_2 = 2.15$, $J = -9.0 \text{ cm}^{-1}$, $D_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$, $D_2 = 5.0 \text{ cm}^{-1}$, $p = 6.2\%$ ($S = 2$); 4: $S_1 = S_2 = 2$, $g = 1.98$, $|D| = 1.3 \text{ cm}^{-1}$, $J = +5.4 \text{ cm}^{-1}$, $p = 0$.
- [13] L. L. Martin, K. Wieghardt, G. Blondin, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1767.
- [14] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bouvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398.
- [15] M.-P. Klein, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Photosynth. Res.* **1993**, *38*, 265.
- [16] T. Ono, T. Noguchi, Y. Inoue, M. Kusunoki, T. Matsushita, H. Oyanagi, *Science* **1992**, *258*, 1335.
- [17] K. Sauer, R. D. Guiles, A. E. McDermott, J. L. Cole, V. K. Yachandra, J.-L. Zimmermann, M. P. Klein, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, *Chem. Scr.* **1988**, *28 A*, 87.
- [18] M. J. Baldwin, T. L. Stemmler, P. J. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11349.
- [19] Die XANES-Experimente wurden an der Mn-K-Kante an der Experimentierstation BN3 des Speicherrings ELSA an der Universität Bonn durchgeführt. Die Kantenlagen wurden über ihren ersten Wendepunkt bestimmt. Der experimentelle Fehler wurde aus der Monochromatorauflösung und der Reproduzierbarkeit der Kantenlage einer Mn-Metallfolie (6539.0 eV) unmittelbar vor und nach der Messung errechnet.

kül (im gepulsten Argon-Molekularstrahl) und im kristallinen Festkörper^[3,4]. Für $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ beträgt der Unterschied der Bindungslängen $0.381 \pm 0.011 \text{ \AA}$. Das isolierte Molekül kann als „strukturelle Zwischenstufe zwischen einem kovalent aufgebauten Molekül und einem schwach gebundenen Komplex“ betrachtet werden^[1], obwohl es energetisch mehr einem van-der-Waals-Molekül entspricht^[5]. Die Ergebnisse von Ab-initio-Berechnungen des isolierten Moleküls stimmen gut mit den Mikrowellendaten überein^[6] und halfen anfangs bei den Untersuchungen im Mikrowellenbereich. Vor kurzem wurde die mit der SCRF-Methode (SCRF = Self-consistent Reaction Field) berechnete B-N-Bindungslänge als Funktion der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums untersucht^[7]. Für $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ betrug die kritische Dielektrizitätskonstante etwa 10 D. Medien mit höherer Dielektrizitätskonstante führen zur kürzeren B-N-Bindungslänge, wie sie im Festkörper gefunden wurde. Diese Untersuchungen haben zusammen mit anderen^[8] das Interesse an solchen Lewis-Säure-Base-Komplexen wieder geweckt.

Die Verbindung $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ ist gut charakterisiert, stabil bei Raumtemperatur und kann leicht im Vakuum sublimiert werden. Laubengayer und Sears^[9] fanden durch Messungen der Dampfdichte, daß die Dissoziation im Temperaturbereich von 50 bis 103 °C „nahezu vollständig“ ist. Jedoch ist auch das Photoelektronenspektrum dieser Verbindung in der Gasphase bekannt^[10,11]. In Anbetracht dieser offensichtlich widersprüchlichen Ergebnisse haben wir das IR-Spektrum einer vollständig verdampften Probe bei 50 °C untersucht, wobei wir eine Borosilicatzelle mit langem Weg (ca. 90 cm) mit eingeschweißten Siliciumfenstern ohne Hähne und Schläufe verwendet haben. Das erhaltene Spektrum war eine Überlagerung der Spektren von Acetonitril^[12] und Bortrifluorid^[13] ohne Banden, die auf Komplexbildung gedeutet hätten. Eine Untersuchung des IR-Spektrums von Lösungen von $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ in Benzol ergab eine Löslichkeit in der Größenordnung von 0.25 M^[14]. Benzol hat eine Dielektrizitätskonstante von nur ca. 2.3 D, die von Xenon beträgt nahe am kritischen Punkt ca. 1.8 D^[15]. Daher entschieden wir uns, Versuche in flüssigem und überkritischem Xenon durchzuführen, da diese Medien den Vorteil bieten, gegenüber IR-Strahlung transparent zu sein. Leider war die Löslichkeit zu gering, um ein Protonen-NMR^[16] oder ein IR-Spektrum^[17] der Lösungen zu erhalten. Eine ¹⁹F-NMR-spektroskopische Neubestimmung der Löslichkeit in Benzol mit C_{10}F_8 als Standard ergab einen Wert von 0.023 M, eine Größenordnung kleiner als der früher gefundene Wert.

Wegen dieser Diskrepanz und der Wichtigkeit von Untersuchungen in Medien mit kleiner Dielektrizitätskonstante haben wir die „CN-Streckfrequenz“ von $\text{CD}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ in Benzol untersucht (CD_3CN wurde wegen Problemen^[18] mit der Fermi-Resonanz bei CH_3CN bevorzugt). Durch Verwendung einer Borosilicatzelle mit eingeschweißten Siliciumfenstern, die bewegt werden konnten, um Weglängen zwischen 0.0 und ca. 1.0 mm zu erhalten, konnten wir eine neue Bande bei 2353 cm^{-1} feststellen. Lösungen von BF_3 , CD_3CN oder $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N} \cdot \text{BF}_3$ zeigten diese Bande nicht. Dieser Bereich wird allerdings stark durch Lösungsmittelbanden verdeckt. In Nitrobenzol (Dielektrizitätskonstante ca. 35 D) hat $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ eine „CN-Streckfrequenz“ von 2360 cm^{-1} ^[19]. Diese ist nur wenige Wellenzahlen von der der entsprechenden Lösung in Benzol entfernt und liegt zudem nahe beim Wert im Festkörper, der 2376 cm^{-1} beträgt^[20]. Obwohl die Beobachtung einer einzelnen Frequenz nicht viel über eine Bindungslänge aussagt, ist es sehr wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang zwischen „ ν_{CN} “ und der Stärke der Wechselwirkung von CH_3CN mit Lewis-Säuren besteht^[21]. Sicherlich legt die Verschiebung um über 100 cm^{-1}

Einfluß der Umgebung auf die Wechselwirkung von Nitrilen mit Bortrifluorid**

Ian R. Beattie* und Peter J. Jones

Leopold et al. haben in einer Reihe von eleganten Arbeiten die Wechselwirkungen von Acetonitril oder Blausäure mit Bortrifluorid untersucht^[1–3]. Sie fanden einen bemerkenswerten Unterschied der Bor-Stickstoff-Bindungslängen im freien Mole-

[*] Prof. I. R. Beattie, P. J. Jones
Geology Department, University of Southampton
Southampton Oceanography Centre
Empress Dock, European Way
GB-Southampton SO14 3HZ (Großbritannien)
Telefax: Int. +1703/593052

[**] Wir danken Prof. K. R. Leopold für die Überlassung unveröffentlichter Manuskripte, Dr. T. R. Gilson für hilfreiche Diskussionen und Gasphasen-Raman-spektren und Dr. J. S. Ogden für Gasphasen-Infrarotspektren. I. R. B. dankt dem Leverhulme Trust für ein Stipendium.

beim Übergang vom freien Liganden in Lösung in Benzol (2248 cm^{-1}) zum Komplex $\text{CD}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ in Lösung in Benzol (2353 cm^{-1}) nahe, daß in Lösung eine Wechselwirkung vorhanden ist, die der im Festkörper ähnelt.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ in Benzol^[22] zeigt ein Signal bei $\delta \approx -139$ relativ zu CFCl_3 (um das System nicht zu verändern, wurde kein interner Standard zugesetzt; die δ -Werte sind nur Näherungen). In einer früheren Untersuchung einer Lösung in CH_2Cl_2 (Dielektrizitätskonstante ca. 9 D) mit einem Molverhältnis $\text{BF}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ von 1:3:60 wurde ein Signal bei $\delta = -144.2$ gefunden^[23]. Die chemische Verschiebung von BF_3 wird mit $\delta = -125$ ^[24] angegeben, unsere eigenen Untersuchungen einer ca. 0.2 M Lösung in Benzol ergaben ein Signal bei $\delta = -124$ ^[22].

Diese Ergebnisse legen nahe, daß in Benzol, Dichlormethan und Nitrobenzol eine weitgehend undissoziierte Spezies vorliegt, deren Struktur der im Festkörper ähnelt. Versuche, Lösungen in *n*-Hexan mit einer Dielektrizitätskonstante von ca. 1.9 D zu untersuchen, scheiterten an zu geringer Löslichkeit. Offensichtlich hängt die Löslichkeit von $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ stark von der Dielektrizitätskonstante des Mediums ab. Mit dem Liganden CH_3CN im Überschuß ist der Komplex sehr gut löslich.

Die Matrixisolation bietet die Möglichkeit, Moleküle in einer festen Lösung in einer relativ inerten Umgebung wie Argon (mit einer Dielektrizitätskonstante von 1.56 D^[15]) zu untersuchen. Um die Wahrscheinlichkeit der Komplexbildung zu erhöhen und gleichzeitig die Bildung von Aggregaten zu minimieren, verwendeten wir zu den entsprechenden Untersuchungen eine Mischung mit einem Molverhältnis $\text{CD}_3\text{CN}:\text{BF}_3:\text{Argon}$ von 1:10:500 und erhitzten sie auf 60°C , um sicher zu sein, daß sich alle Edukte in der Gasphase befanden. Die höchstmögliche Produktkonzentration war daher 1:500. Der geringe Überschuß an BF_3 , mit dem gesichert werden sollte, daß jedes CD_3CN -Molekül ein BF_3 -Molekül „sieht“, störte nicht, da BF_3 kein Dipolmoment aufweist. Des weiteren wurde erwartet, daß die „ ν_{CN} “-Bande im Komplex intensiver sein würde als in freiem CD_3CN ^[25]. Obwohl die erhaltenen IR-Spektren unvermeidbar durch Kombinationsbanden von BF_3 kompliziert wurden, konnte eine Bande bei 2380 cm^{-1} eindeutig einem Produkt zugeordnet werden. Es liegt nahe, diese Bande dem Komplex $\text{CD}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ mit einer Struktur ähnlich der im festen Zustand zuzuordnen, für den eine Bande bei 2373 cm^{-1} gefunden wurde. Abbildung 1 zeigt ein Differenzspektrum im „CN-Streckschwingungsbereich“, bei dem vom Spektrum einer Matrix aus CD_3CN , BF_3 und Argon im Molverhältnis 1:10:500 das einer Matrix aus BF_3 und Argon im Molverhältnis 1:50 abgezogen wurde.

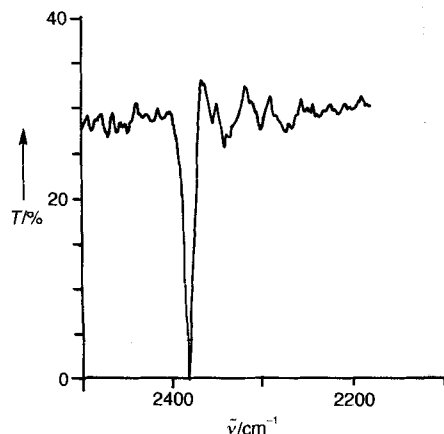


Abb. 1. Differenz-IR-Spektrum einer Matrix aus $\text{CD}_3\text{CN}:\text{BF}_3:\text{Argon}$ im Molverhältnis 1:10:500 und einer Matrix aus $\text{BF}_3:\text{Argon}$ im Molverhältnis 1:50. T = Transmission.

Im Falle $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ sind die Verhältnisse komplizierter: a) Dieser Komplex ist weniger stabil als $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ (HCN ist ein schwächerer Donor als CH_3CN , und daher liegt der Dampfdruck aufgrund der Dissoziation von $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ bei 19°C bei ca. 400 Torr^[26], während für $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ dieser Druck erst bei ca. 90°C erreicht wird^[9]). b) Er enthält ein acides Proton, das Wasserstoffbrücken mit einem Fluor- oder einem Stickstoffatom eines anderen Moleküls bilden oder mit dem umgebenden Medium in Wechselwirkung treten kann (in einer kürzlich erschienenen Arbeit wird die Bedeutung solcher „kooperativer Mechanismen“ in kristallinem $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ diskutiert^[27]).

Das IR-Spektrum einer Mischung von gasförmigen HCN und BF_3 im Verhältnis 1:1, die bei ca. 12 K kondensiert und dann auf 100 K erwärmt wurde, zeigt folgende Banden [cm^{-1}]: 3193 (ms), 2209 (s, scharf), ca. 1200 (vs, breit), 863 (s), 803 (w), 653 (s), 512 (ms, scharf). Die Banden im Bereich von 3300 bis 1000 cm^{-1} können (in abnehmender Frequenz) den Schwingungen ν_{CH} , ν_{CN} und ν_{BF} zugeordnet werden. Sie können mit ν_{CH} bei 3205 und ν_{CN} bei 2192 cm^{-1} bei festem $\text{HCN} \cdot \text{AsF}_5$ ^[28] und ν_{BF} in festem $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ „einer starken Bande bei ca. 1200 cm^{-1} “^[20] verglichen werden.

Bei einem Matrixisolationsexperiment analog zu dem für $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ (d.h. ein Molverhältnis $\text{HCN}:\text{BF}_3:\text{Argon}$ von 1:10:500) traten Banden bei 3246, 2217 und ca. 1200 cm^{-1} auf. Diese entsprechen den Banden, die für den Festkörper gefunden wurden und ermöglichen die Identifizierung der in der Matrix isolierten Spezies als $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ in der Form mit kurzer B-N-Bindung.

Bei einem Matrixisolationsexperiment mit HCN im Überschuß ($\text{HCN}:\text{BF}_3:\text{Argon}$ 10:1:500) erschien ν_{CN} bei 2167 cm^{-1} . Um 2210 cm^{-1} war keine Bande nachweisbar. Des weiteren konnte durch Kondensieren einer ca. 5:1-Mischung von gasförmigen HCN und BF_3 bei 12 K eine starke Bande bei ca. 2180 cm^{-1} zusammen mit einer breiten Bande bei ca. 1200 cm^{-1} gefunden werden. Erwärmen auf 150 K führte zu einer Verringerung der Intensität der Bande bei 2180 cm^{-1} , während eine Bande bei 2210 cm^{-1} erschien, die ν_{CN} des festen $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ entspricht. Überschüssiges HCN tritt eindeutig mit $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ in Wechselwirkung. Das entsprechende Verhalten in Lösung wird durch die Abspaltung von Bortrifluorid als bevorzugte Reaktion kompliziert. Wenn man kaltes Toluol, das Kristalle von $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ enthält, auf Raumtemperatur erwärmt, entwickelt sich ein Gas, sobald sich die Kristalle „auflösen“. Das IR-Spektrum der so erhaltenen Lösung zeigt die Anwesenheit von freiem HCN und eine schwache breite Bande bei 2167 cm^{-1} . Diese wurde analog im Spektrum des Festkörpers ($5\text{HCN}:1\text{BF}_3$) und in dem der Matrix mit HCN im Überschuß gefunden. Eine ca. 0.025 M Lösung von HCN in Toluol, die über der Lösung einen BF_3 -Druck von etwa zwei Atmosphären hatte (zusätzlich zu freiem HCN), zeigte nur die Bande bei 2167 cm^{-1} , auch nach dem Abkühlen auf -70°C .

Es ist interessant, diese Ergebnisse mit denen zu vergleichen, die für gasförmiges $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$ erhalten wurden. Dort ist ν_{CH} im Vergleich zu freiem HCN nahezu unverändert^[29] und zeigt nur eine sehr kleine Störung von HCN durch das (entfernte) BF_3 . Das van-der-Waals-Molekül $\text{OC} \cdot \text{BF}_3$ (isoelektronisch mit $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$) zeigt Frequenzverschiebungen in der Größenordnung von 10 cm^{-1} für ν_{CO} und ν_{BF} (antisymmetrische Streck-schwingung)^[30, 31]. Die entsprechenden Verschiebungen von ν_{BF} bei stabilen Addukten liegen bei etwa $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ^[20], ähnlich den hier vorgeschlagenen für $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$. Bei einem Matrixisolationsexperiment kann immer Polymerisation auftreten, besonders an der Grenzfläche zum kondensierenden Gas. Trotzdem stellen wir fest: a) Bei einem separaten Experiment mit HCN in Argon fanden wir in Übereinstimmung mit kürzlich

von Beichert et al. veröffentlichten Befunden^[32] bei einem 1:500-Verhältnis in der Matrix nur Spuren des Dimers; b) um $(RCN \cdot BF_3)_2$ in einer Matrix zu bilden, müssen je zwei Moleküle RCN und BF_3 in der richtigen Orientierung zusammen kommen. Das erscheint bei unseren Experimenten unwahrscheinlich, bei denen das höchste Produktverhältnis 1:1000 wäre und nach der Kondensation bei 12 K nicht erwärmt wurde. Dies schließt die mögliche Bildung von Polymeren aber nicht aus.

Eingegangen am 7. August 1995,
veränderte Fassung am 26. März 1996 [Z 8281]

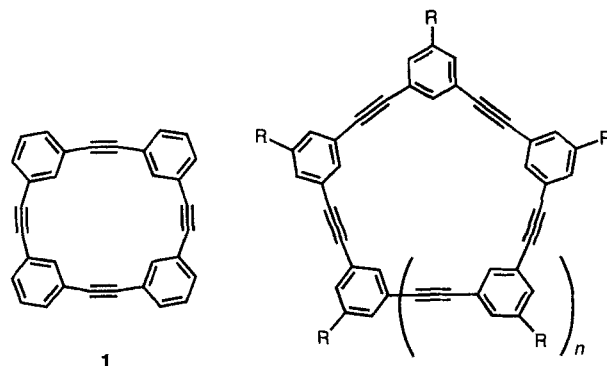
Stichworte: Acetonitril · Bindungslängenalternanz · Blausäure · Bortrifluorid · Matrixisolation

- [1] M. A. Dvorak, R. S. Ford, R. D. Suenram, F. J. Lovas, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 108–115.
- [2] S. W. Reeve, W. A. Burns, F. J. Lovas, R. D. Suenram, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10630–10637.
- [3] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622–11623.
- [4] B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2182–2189.
- [5] Siehe auch K. R. Leopold, G. T. Fraser, S. E. Novick, W. Klemperer, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1807–1827.
- [6] R. Jurgens, J. Amlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 263–265.
- [7] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7429–7430. In diesem Modell wird das gelöste Molekül in einem sphärischen Hohlraum eines kontinuierlichen Mediums mit der Dielektrizitätskonstante ϵ betrachtet.
- [8] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753, zit. Lit.
- [9] A. W. Laubengayer, D. S. Sears, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 164–167.
- [10] T. Pradeep, C. S. Seekanth, C. N. R. Rao, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4704–4708.
- [11] T. Pradeep, C. N. R. Rao, *J. Mol. Struct.* **1989**, *200*, 339–352.
- [12] P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 293–298.
- [13] J. Vanderryn, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 331–332.
- [14] H. J. Coerver, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3522–3523.
- [15] D. C. J. Marcoux, *Can. J. Phys.* **1970**, *48*, 244–245.
- [16] L. Dickinson, G. A. Lawless, persönliche Mitteilung.
- [17] S. Kazarian, persönliche Mitteilung.
- [18] Siehe beispielsweise: G. L. Johnson, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1852–1859.
- [19] J. Miller, M. Onyszczuk, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 899–902.
- [20] B. Swanson, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1406–1416. In diesem Artikel wird unter „unüblichen Temperatur- und Gittereffekten“ über einige Banden berichtet, die gasförmigem BF_3 zuzuordnen sind.
- [21] J. F. Bertrán, E. R. Ruiz, *Spectrochim. Acta.* **1993**, *49A*, 43–46.
- [22] J. Street, persönliche Mitteilung.
- [23] A. Fratiello, R. E. Schuster, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2237–2241. Wegen der geänderten Konvention für die Angabe chemischer Verschiebungen wurde das Vorzeichen des δ -Wertes geändert.
- [24] A. Fox, J. S. Hartmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1275–1283.
- [25] V. Z. Gabdrakipov, T. I. Markina, *Zh. Fiz. Khim.* **1979**, *53*, 585–587; *Russ. J. Phys. Chem.* **1979**, *53*, 331–333.
- [26] E. Pohland, W. Harlos, *Z. Anorg. Chem.* **1932**, *207*, 242–245.
- [27] E. Iglesias, T. L. Sordo, J. A. Sordo, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 179–181.
- [28] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, T. S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher, K. Kowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 537–543.
- [29] E. R. T. Kerstel, B. H. Pate, T. F. Mentel, X. Yang, G. Scotos, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2762–2771.
- [30] E. J. Slutys, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 440–445.
- [31] J. Gebicki, J. Liang, *J. Mol. Struct.* **1984**, *117*, 283–286.
- [32] P. Beichert, D. Pfeiler, E. Knözinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1469–1478.

[2.2.2.2]Metacyclophan-1,9,17,25-tetrain**

Takeshi Kawase, Noriko Ueda, Hossein Reza Darabi und Masaji Oda*

Obwohl schon einige $[2_n]$ Metacyclophan- n -ine synthetisiert worden sind, blieb das Tetrain **1** bis jetzt unbekannt^[1, 2]. Vom Hexain gibt es die Stammverbindung **3a**^[1] und das Derivat **3b**^[2], vom Pentain und Heptain die Derivate **2** bzw. **4**^[2]. Diese Verbindungen wurden durch Kupplungsreaktionen acetylenischer Vorläufer synthetisiert; die Methode versagte jedoch beim Versuch der Darstellung von **1**, der vorerst kleinsten Verbindung dieser Klasse.



2: $n = 1$ ($R = COO^iBu$)
3a: $n = 2$, $R = H$
3b: $n = 2$, $R = H, ^iBu$ alternierend
4: $n = 3$ ($R = COO^iBu$)

Die Spannungsenergie von **1** wurde in einer Kraftfeldrechnung zu etwa 11 kcal mol⁻¹ abgeschätzt^[2]. Diese nicht unerhebliche Energie sollte sich jedoch auf das ganze Molekül verteilen, so daß jede einzelne Dreifachbindung nur wenig gespannt wäre. Daher wurde erwartet, daß **1** stabil genug sein müßte, um einer nucleophilen Addition entgehen zu können, die beim Versuch der Darstellung der Alkinfunktionen in einer basenkatalysierten Dehydrohalogenierung droht. Wennerström et al. gelang die Synthese der (Z^4)- und (Z^3,E)- $[2_4]$ Metacyclophantetraene **6a** bzw. **6b**, möglicher Vorläufer für **1**, durch doppelte Wittig-Reaktion^[3]. Allerdings waren die Ausbeuten zu niedrig, als daß die Tetraene in einem für präparatives Arbeiten nötigen Umfang hätten dargestellt werden können. Wir haben kürzlich über die reduktive Kupplung von 4,4'-(Z)-Stilbendicarbaldehyd mit niedervalenten Titanverbindungen berichtet, bei der in besserer Ausbeute als bei einer doppelten Wittig-Reaktion eine Mischung von $[2_4]$ Paracyclophantetraenen (darunter ein neues E,Z,E,Z -Isomer) erhalten wurde^[4]. Deshalb untersuchten wir auch die Titan-vermittelte Kupplung des 3,3'-(Z)-Stilbendicarbaldehyds (**5**)^[5] und erhielten die Kupplungsprodukte **6** in verbesserter Ausbeute.

Die Umsetzung von (Z)-**5** mit der niedervalenten Titanverbindung, hergestellt aus $TiCl_4$ und Zn in Dimethoxyethan (DME)^[6], führte in 35–40 % Ausbeute zu einer Mischung aus **6b**, dem neuen (E,Z,E,Z)-Isomer **6c** (20–50 % der Mischung)

[*] Prof. Dr. M. Oda, Dr. T. Kawase, N. Ueda, Dipl.-Chem. H. R. Darabi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Telefax: Int. + 6/850-5387

[**] Diese Arbeit wurde durch Grants-in-Aid for Scientific Research (06804038 und 05403007) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.