

von Beichert et al. veröffentlichten Befunden<sup>[32]</sup> bei einem 1:500-Verhältnis in der Matrix nur Spuren des Dimers; b) um  $(\text{RCN} \cdot \text{BF}_3)_2$  in einer Matrix zu bilden, müssen je zwei Moleküle RCN und  $\text{BF}_3$  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]

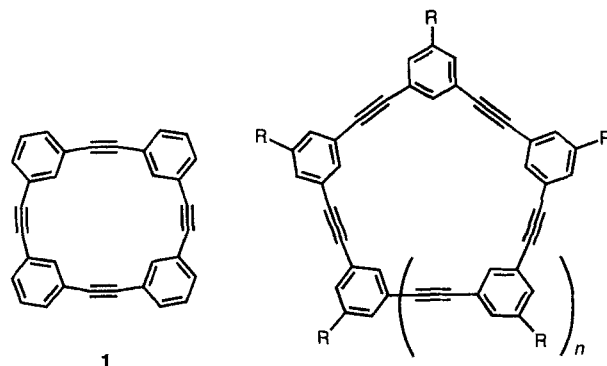
**Stichworte:** Acetonitril · Bindungslängenalternanz · Blausäure · Bortrifluorid · Matrixisolation

- [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  $\epsilon$  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  $\text{BF}_3$  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  $\delta$ -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. Scotès, *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-tetraen\*\*

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

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



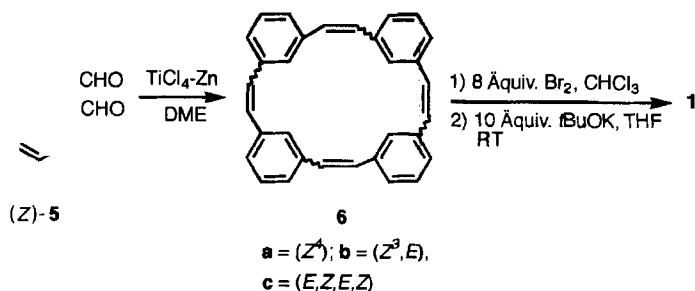
**2:**  $n = 1$  ( $R = \text{COO}n\text{Bu}$ )  
**3a:**  $n = 2$ ,  $R = \text{H}$   
**3b:**  $n = 2$ ,  $R = \text{H}$ ,  $i\text{Bu}$  alternierend  
**4:**  $n = 3$  ( $R = \text{COO}n\text{Bu}$ )

Die Spannungsenergie von **1** wurde in einer Kraftfeldrechnung zu etwa  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeschätzt<sup>[2]</sup>. 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 ( $Z^3,E$ )- $[2_4]$ Metacyclophane **6a** bzw. **6b**, möglicher Vorläufer für **1**, durch doppelte Wittig-Reaktion<sup>[3]</sup>. 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  $[2_4]$ Paracyclophane-Tetraenen (darunter ein neues  $E,Z,E,Z$ -Isomer) erhalten wurde<sup>[4]</sup>. Deshalb untersuchten wir auch die Titan-vermittelte Kupplung des 3,3'-( $Z$ )-Stilbendicarbaldehyds (**5**)<sup>[5]</sup> und erhielten die Kupplungsprodukte **6** in verbesserter Ausbeute.

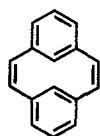
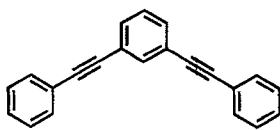
Die Umsetzung von ( $Z$ )-**5** mit der niedervalenten Titanverbindung, hergestellt aus  $\text{TiCl}_4$  und Zn in Dimethoxyethan (DME)<sup>[6]</sup>, führte in 35–40 % Ausbeute zu einer Mischung aus **6b**, dem neuen ( $E,Z,E,Z$ )-Isomer **6c** (20–50 % der Mischung)

[\*] 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.

Schema 1. Synthese von **1** über **6b** und **6c**.

und kleinen Anteilen anderer Isomere. Das  $(Z^4)$ -Isomer **6a** und das intramolekulare Kupplungsprodukt **7** wurden nicht nachgewiesen. Der analoge Einsatz des  $(E)$ -Isomers  $(E)$ -**5** ergab nur Spuren cyclischer Produkte. Das neue Tetraen **6c**, das dritte bekannte von sechs möglichen Stereoisomeren, wurde aus der Mischung durch fraktionierende Kristallisation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ ) erhalten. Die Umsetzung der Tetraenmischung **6** mit Brom und eine anschließende Behandlung des rohen Octabromids mit  $t\text{BuOK}$  lieferten das Tetraen **1** als stabile, kristalline Substanz in 55 % Ausbeute (Schema 1).

**7****8**

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** und **6c** sind wegen der hohen Symmetrie ziemlich einfach (siehe Tabelle 1). Die inneren Protonen von **1** werden bei tiefstem Feld beobachtet ( $\delta = 8.07$ ), und auch bei niedrigerem Feld als das entsprechende Proton in 1,3-Di(phenylethynyl)benzol **8** ( $\delta = 7.72^{[7,8]}$ ), einer homologen acyclischen Verbindung. Da die chemischen Verschiebungen der äußeren Protonen von **1** ähnlich denen von **8** sind, beruht die Tieffeldverschiebung der inneren Protonen möglicherweise auf größeren Anisotropieeffekten der benachbarten Dreifachbindungen und Benzolringe. Die  $\text{sp}$ -Kohlenstoffatome von **1** ( $\delta = 92.20$ ) treten ebenfalls bei geringfügig niedrigeren Feldstärken auf als diejenigen von Diphenylacetylen ( $\delta = 89.4$ ), **2** ( $\delta = 89.6$ ) und **3b** ( $\delta = 88.6$  und  $89.8$ ), was in Einklang mit der höheren Ringspannung des Moleküls steht. Das Ausmaß der Tieffeldverschiebung ist jedoch viel geringer als bei gespannten Cycloalkinen<sup>[9,10]</sup>.

Das Absorptionsspektrum von **1** ähnelt mit Ausnahme der Absorptionskoeffizienten, die der Zahl der Diphenylacetylen-

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **1** und **6c**.

**1**: Farblose Kristalle, Zers.  $> 300^\circ\text{C}$ ; MS (FAB):  $m/z$ : 400 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35$  (m, 12H), 8.07 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 92.20$  (sp-C), 123.78, 128.20, 128.95, 141.85; UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 214 (50100), 271 (61700 sh), 286 (115000), 303 (67600), 319 (6300), 324 nm (5800 sh); Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 327, 338, 350 nm; Raman (KBr):  $\tilde{\nu} = 2202\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**6c**: Farblose Kristalle, Schmp.  $196\text{--}197^\circ\text{C}$ ; MS (FAB):  $m/z$ : 408 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.47$  (s, 4H), 6.50 (s, 4H), 6.99 (dt,  $J = 7.6, 1.7$  Hz), 7.10 (dt,  $J = 7.6, 1.7$  Hz, 4H), 7.17 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 7.28 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 124.80, 127.59, 128.65, 128.84, 130.12, 130.86, 136.73, 137.72$ .

einheiten ungefähr proportional sind, dem des Diphenylacetylen, des *meta*-Diins **8** und der cyclischen Hexaine **3**. Die Fluoreszenz des Tetraens **1** ist von bemerkenswerter Intensität ( $\Phi = 0.16^{[11]}$ ). Die Schwingungsfrequenz der Dreifachbindungen von **1** im Raman-Spektrum ( $\tilde{\nu} = 2202\text{ cm}^{-1}$ ) ist etwas niedriger als die von **3a** ( $\tilde{\nu} = 2212$  und  $2223\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> und spiegelt die stärkere Abweichung der Dreifachbindungen von der Linearität größerer  $\text{sp}^2$ -Charakter der C-Atome wider<sup>[9,10]</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **1** lieferte zwei wichtige Ergebnisse (Abb. 1)<sup>[12]</sup>: Zum einen ist das Molekül nahezu planar; die Verdrehung der Benzolringe relativ zu der

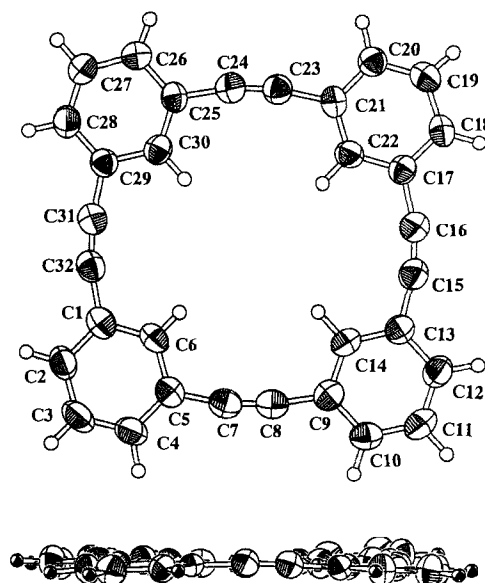


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht (ORTEP, 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Standardabweichung in Klammern): C5-C7, 1.436(7); C7-C8, 1.189(6); C8-C9, 1.441(6); C13-C15, 1.434(6); C15-C16, 1.189(6); C16-C17, 1.445(6); C21-C23, 1.443(6); C23-C24, 1.195(5); C24-C25, 1.440(6); C29-C31, 1.447(6); C31-C32, 1.189(6); C32-C1, 1.438(6); C5-C7-C8, 169.5(6); C7-C8-C9, 169.9(6); C13-C15-C16, 168.2(5); C15-C16-C17, 167.7(5); C21-C23-C24, 169.4(5); C23-C24-C25, 169.0(5); C29-C31-C32, 168.6(5); C31-C32-C1, 167.7(5).

aus den vier Dreifachbindungen gebildeten Ebene beträgt weniger als  $2^\circ$ . Zum anderen sind die Dreifachbindungen nicht mehr linear, sondern gekrümmt ( $167.7$  bis  $169.9^\circ$ ), was die gespannte Natur des Moleküls verdeutlicht. Ähnliche Winkel treten an den Dreifachbindungen von Cyclononin ( $169.7^\circ$ )<sup>[13]</sup> und [2.2](4,4')Tolanophan ( $169^\circ$ )<sup>[14]</sup> auf. Obwohl die Molekülstruktur also auf Spannung in **1** hindeutet, ist die Verbindung bemerkenswert stabil und bei Raumtemperatur inert gegenüber Cyclopentadien und Furan.

Eingegangen am 26. Februar 1996 [Z 8857]

**Stichworte:** Cycloalkine · Cyclophane · Gespannte Ringe · Kohlenwasserstoffe

- [1] H. A. Staab, K. Neunhoeffer, *Synthesis* **1974**, 424.
- [2] J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 922; J. Zhang, D. J. Pesak, J. L. Ludwick, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4227.
- [3] B. Thulin, O. Wennerström, I. Somfai, *Acta Chem. Scand.* **1978**, B32, 109.
- [4] H. R. Darabi, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9525.
- [5]  $(E)$ -**5** und  $(Z)$ -**5** wurden durch die Behandlung des Isomerengemischs der 3,3'-Dibromstilbene ( $E:Z$  ca. 2:3) mit  $n\text{BuLi}$  und anschließend mit Dimethylformamid erhalten. Das Gemisch wurde dann durch Chromatographie an Kieselgel

partiell in die Isomere aufgetrennt, und (*Z*)-**5** (Reinheit etwa 85%) wurde im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt. (*E*)-**5**: Schmp. 107–108 °C; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.21 (s, 2H, J(H,H) = 16.5 Hz, J(<sup>13</sup>C,H) = 153.1 Hz aus den <sup>13</sup>C-Satelliten), 7.53 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.73–7.80 (m, 4H), 8.01 (t, J = 1.7 Hz), 10.04 (s, 2H); (*Z*)-**5**: schwach gelbes Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.75 (s, 2H, J(H,H) = 12.2 Hz, J(<sup>13</sup>C,H) = 156.7 Hz aus den <sup>13</sup>C-Satelliten), 7.34–7.47 (m, 2H), 7.71–7.75 (m, 2H), 9.90 (s, 2H).

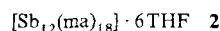
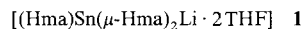
- [6] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.  
 [7] Die Synthese von **8** wurde ohne Angabe spektroskopischer Daten beschrieben [8]. Von uns gemessene Werte: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.34 (m, 6H), 7.38 (dt, J = 7.2, 1.7 Hz), 7.46–7.52 (m, 6H), 7.72 (dt, J = 1.7, 1.0 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 88.59, 90.03, 123.11, 123.72, 128.41, 128.47, 131.31, 131.70 (2C), 134.67; UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 268 (46 800), 283 (66 100), 301 nm (56 200).  
 [8] H. Zimmer, K. R. Hickey, R. J. Schumacher, *Chimia* **1974**, 28, 656; C.-J. F. Du, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4311.  
 [9] H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2398.  
 [10] Übersichtsartikel: H. Meier in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, London, **1991**, S. 215–273.  
 [11] Abgeschätzt mit Naphthalin (Φ = 0.23) als Standard; siehe D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107.  
 [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>, aus Toluol; M<sub>r</sub> = 400.5, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), a = 5.699(4), b = 19.635(4), c = 19.260(2) Å, β = 92.12(2)°, V = 2153(1) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.235 g cm<sup>-3</sup>, μ = 0.70 cm<sup>-1</sup>, 1423 beobachtete unabhängige Reflexe mit [F > 3σ(F), 3° ≤ 2θ ≤ 60°], verfeinert zu R(R<sub>w</sub>) = 0.041 (0.042), Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit monochromatisierter MoK<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit) bei 295 K. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELX-86) und mit dem kristallographischen Programmpaket TEXSAN der Molecular Structure Corporation verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-66“ 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).  
 [13] N. L. Allinger, A. Y. Meyer, *Tetrahedron* **1975**, 1807.  
 [14] M. Bauer, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2533.

## [Sb<sub>12</sub>{(2-MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N}]<sub>18</sub>] · 6 THF: ein 24gliedriger Imido-Sb<sup>III</sup>-Metallacyclus\*\*

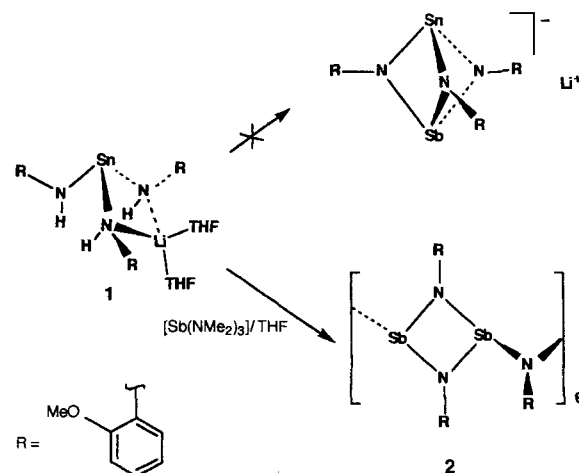
Michael A. Beswick, Maxwell K. Davies,  
Michael A. Paver, Paul R. Raithby, Alexander Steiner  
und Dominic S. Wright\*

Dimethylamido-Komplexe von Metallen des p-Blocks der Formel [E(NMe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>] (E = Sb und Bi, x = 3<sup>[1]</sup>; Sn, x = 2<sup>[2]</sup>) sind hochwirksame Deprotonierungsmittel. So führen die Reaktionen von [Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit primären Aminen RNH<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 bei tiefen Temperaturen zu dimeren Sb<sup>III</sup>-Komplexen [(Me<sub>2</sub>N)Sb(μ-NR)]<sub>2</sub>, in denen die Aminliganden doppelt deprotoniert sind<sup>[1b]</sup>. Die weitere Reaktion der terminalen Me<sub>2</sub>N-Gruppen von [(Me<sub>2</sub>N)E(μ-NR)]<sub>2</sub> mit H[RNHLi] (E = Sb, Bi; R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (Cy), *t*Bu) im Molverhältnis 1:2 führt zu Komplexen mit Käfigstruktur, die [E<sub>2</sub>(NR)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen enthalten<sup>[1d,e]</sup>. Solche Polyimido-Anionen von Elementen der Gruppe 15<sup>[1c,d]</sup>, die durch ähnliche „gemischt-metallierende“ Reaktionen syn-

thetisiert werden können, zeigen ein bemerkenswertes koordinationschemisches Verhalten, wobei sie sowohl Transmetallierungen<sup>[3a]</sup> als auch Cokomplexierungsreaktionen mit Metallsalzen<sup>[3b]</sup> eingehen. Wir beziehen in unsere Untersuchungen nun auch die Synthese und das koordinationschemische Verhalten weiterer anionischer und neutraler metallhaltiger Liganden mit ein, wobei die Metalle dem p-Block entstammen<sup>[4]</sup>. Wir stellen hier die gemischte Metallierung von [Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit dem Tris(amido)stannat-Komplex **1** vor, die zur Bildung des metallacyclischen Imido-Sb<sup>III</sup>-Komplexes **2** führt (ma = 2-Methoxyanilin-Dianion, (2-MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sup>2-</sup>).



Die Reaktion von **1** mit [Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] im Molverhältnis 1:1 wurde mit dem Ziel ausgeführt, einen Heterometallkomplex mit dem trigonal-bipyramidalen Anion [Sn(μ-ma)<sub>3</sub>Sb]<sup>-</sup> herzustellen. Das Produkt der Reaktion ist jedoch nicht die ursprünglich gesuchte einfache Verbindung, sondern der metallacyclische Imido-Sb<sup>III</sup>-Komplex **2** (Schema 1). Zwar ist der Mechanismus dieser Reaktion unklar, doch scheint die Gegenwart des Sn<sup>II</sup>-Reagens essentiell zu sein. Versuche, **2** direkt aus H<sub>2</sub>ma und [Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] im Molverhältnis 3:2 herzustellen, waren nicht erfolgreich (siehe Experimentelles).



Schema 1.

Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt, daß die Reaktion von **1** mit [Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] nicht über eine einfache Deprotonierung verläuft<sup>[5]</sup>. Entstanden ist ein metallacyclischer Komplex der Formel [Sb<sub>12</sub>(ma)<sub>18</sub>] · 6 THF (Abb. 1 oben). Im Gitter befinden sich außerdem sechs THF-Moleküle. Moleküle von **2** sind aus sechs Sb<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringen aufgebaut, die durch verbrückende Imidogruppen zu einem planaren, 24gliedrigen Ring verbunden werden. Die Orientierung der Sb<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Einheiten, senkrecht zum zentralen Makrocyclus von **2**, führt zu einer toroiden Gesamtstruktur (Abb. 1 unten). Eine Reihe von metallacyclischen Komplexen mit über O-Liganden verbrückten Übergangsmetallen haben Strukturen, die der von **2** ähneln<sup>[6]</sup>. Metallacyclische Komplexe mit Hauptgruppenelementen sind zwar bekannt<sup>[7]</sup>, und es wurden auch andere 24gliedrige Ringe basierend auf Phosphor-Stickstoff-Gerüsten charakterisiert<sup>[8]</sup>, doch ist **2** der größte röntgenographisch charakterisierte Imidokomplex mit einem Metall der Gruppe 15 und der erste metallacyclische Imidokomplex mit einem p-Block-Metall.

[\*] Dr. D. S. Wright, Dr. M. A. Beswick, M. K. Davies, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, Dr. A. Steiner  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336362  
E-mail: dsw1000@cus.cam.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (M. A. B., M. K. D.), der Royal Society (P. R. R., D. S. W.), dem Jesus College, Cambridge (Stipendium für M. A. P.), und der europäischen Union (Stipendium für A. S.) gefördert.