

$^2J_{\text{P}_0, \text{P}'} = 18.5 \text{ Hz}$, P_0), 21.9 (d, $^2J_{\text{P}_0, \text{P}''} = 17.5 \text{ Hz}$, P''), 23.8 (d, $^2J_{\text{P}_5, \text{P}'} = 17.5 \text{ Hz}$, P_5), 27.9 (d, $^2J_{\text{P}_5, \text{P}''} = 18.5 \text{ Hz}$, P''), 62.5 (s, P_1), 62.7 (s, P_2), 63.0 (s, P_3), 63.3 (s, P_4); **11-[G'4]**: siehe Lit. [12]; **11-[G'4]:** $\delta = \text{P}_0$ und $\delta' \text{ P}'$ nicht detektiert, 20.2 (d, $^2J_{\text{P}_0, \text{P}'} = 17.5 \text{ Hz}$, P'), 21.1 (d, $^2J_{\text{P}_0, \text{P}''} = 11.9 \text{ Hz}$, P''), 23.1 (d, $^2J_{\text{P}_7, \text{P}'} = 11.9 \text{ Hz}$, P_7), 23.8 (d, $^2J_{\text{P}_5, \text{P}'} = 17 \text{ Hz}$, P_5), 61.4 (m, P_1 , P_2 , P_3 , P_4), 62.5 (s, P_6).

[12] Ausgewählte spektroskopische Daten (CD_3COCD_3) von **11-[G6]** (siehe Schema 5 für die verwendete Numerierung): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 20.2$ (brd, $^2J_{P,P_0} = 14$ Hz, P_0), 20.8 (brd, $^2J_{P^*,P_5} = 13$ Hz, P^*), 24.7 (d, $^2J_{P_5,P_1} = 13$ Hz, P_5), 26.9 (d, $^2J_{P_1,P_0} = 14$ Hz, P'), 61.0 (s, P_6), 62.3 (s, P_1), 62.7 (s, P_2), 63.1 (s, P_3), 63.6 (s, P_4). 1H -NMR: Signal der zentralen CH_2 -Gruppe nicht detektiert, 2.55 (m, 198 H, CH_3SP_0 und CH_3SP_5), 2.94 (m, 192 H, $CH_3N(CH_2)$), 3.45 (brs, 564 H, $CH_3N(P)$), 4.81 (m, 128 H, CH_2P^*), 6.88–8.05 (m, 2944 H, C_6H_4 , C_6H_5 und $CH=N$), 9.90 (s, 256 H, CHO). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: Signal der zentralen CH_2 -Gruppe sowie C_1' , C_2' , C_3' , C_4' und C_1'' nicht detektiert; 13.5 (d, $^2J_{C,P_0} = 5.0$ Hz, CH_3SP_0), 13.6 (d, $^2J_{C,P_5} = 5.0$ Hz, CH_3SP_5), 33.0 (d, $^2J_{C,P_1-2-3-4-6} = 14.1$ Hz, $CH_3NP_1-2-3-4-6$), 39.1 (d, $^3J_{C,P^*} = 7.0$ Hz, $CH_3NCH_2P^{*+}$), 56.5 (d, $^1J_{C,P^*} = 74.5$ Hz, CH_2P^{*+}), 121.5 (brs, C_2^*), 122.1 (d, $^3J_{CO-1-2-3-5-6-7} = 5.0$ Hz, $C_2^*, C_1^*, C_2^2, C_2^3, C_2^4, C_2^5$), 121.7 (q, $^1J_{CF_3} = 321.0$ Hz, $CF_3SO_3^-$), 129.0 (s, C_4^2), 129.3 (s, C_3^0 , C_3^1 , C_3^2 , C_3^3 , C_3^4), 129.7 (d, $^3J_{C-3,P^*} = 12.1$ Hz, C_4'), 131.5 (s, C_4^0), 131.7 (s, C_3^0), 131.7 (d, $^2J_{C-2,P^*} = 10.0$ Hz, C_2'), 131.9 (brs, C_0^4 , C_1^4 , C_2^4 , C_3^4 , C_4^5), 132.5 (s, C_4''), 134.0 (m, $CH=N-N-CH_2P^*$), 134.2 (s, C_6^4), 140.6 (d, $^3J_{CPI-2-3-4-6} = 14.1$ Hz, $CH=N-N-P_1-2-3-4-6$), 150.3 (brs, $^2J_{C4^0P_4} = 2^2J_{C5^0P_5} = 9.0$ Hz, C_4^1, C_1^5), 151.4 (m, $C_0^1, C_1^1, C_1^2, C_3^1$), 155.3 (d, $^2J_{C6^0P_6} = 6.0$ Hz), 191.1 (s, CHO). ^{19}F -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 2.68$ (s, $CF_3SO_3^-$).

guten Ausbeuten. BTMA⁺ 1⁻ zeigt zwei Banden in der Carboxylregion des IR-Spektrums bei 1924 und 1833 cm⁻¹ (CH₂Cl₂). Die kristallographische Untersuchung^[4] bestätigt (Abb. 1), daß 1⁻ die erwartete ikosaedrische Struktur mit einer 3,1,2-MoC₂-Heteroatomenanordnung aufweist.

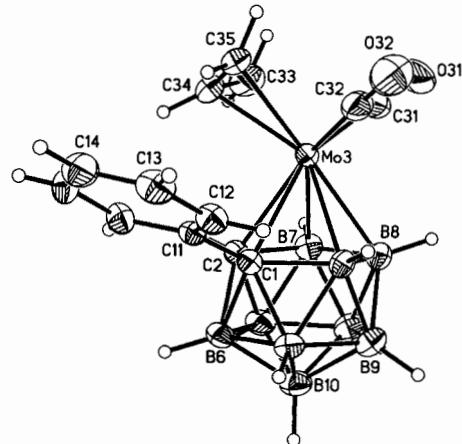
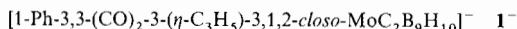


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von $\mathbf{1}^+$. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-C2 1.616(4), C1-C11 1.509(4), Mo3-C1 2.438(3), Mo3-C2 2.418(3), Mo3-C31 1.914(4), Mo3-C32 1.918(4), Mo3-C33 2.335(4), Mo3-C34 2.234(4), Mo3-C35 2.379(3), C31-O31 1.161(4), C32-O32 1.163(4), C31-Mo3-C32 79.4(2).

Isolierung einer nicht-ikosaedrischen Zwischenstufe der Isomerisierung eines ikosaedrischen Metallacarborans**

Shirley Dunn, Georgina M. Rosair, Rhodri L. Thomas,
Andrew S. Weller und Alan J. Welch*

Über den Mechanismus der Umlagerung von ikosaedrischen Carboranen, ihren C-substituierten Derivaten und ihren Heteroatomanaloga wird seit der Veröffentlichung der $1,2 \rightarrow 1,7$ -Isomerisierung von *closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ vor mehr als 30 Jahren^[1] noch immer spekuliert. Auf der Basis von experimentellen Befunden (z. B. Produktverteilungen) und theoretischen Betrachtungen wurde eine Vielzahl von Mechanismen vorgeschlagen.^[2] Unseres Wissens haben bis jetzt die in der Regel für diese Isomerisierungen nötigen hohen Temperaturen die Isolierung einer Zwischenstufe verhindert; die Identifizierung einer solchen Spezies ist aber wichtig, um die Bedeutung der einzelnen vorgeschlagenen Mechanismen zu beurteilen. Verbindungen, die sterisch stark überladen sind, können eine für die Isomerisierung von ikosaedrischen Metallacarboranen erforderliche Temperatur aufweisen, die deutlich niedriger ist.^[3] Wir berichten hier, daß solche sterische Überladung zur erstmaligen Isolierung und Charakterisierung eines Intermediates einer Ikosaeder-Ikosaeder-Umlagerung geführt hat. Diese Zwischenstufe hat eine geschlossene, aber nicht-ikosaedrische Struktur und wurde zuvor nur theoretisch identifiziert.^[2f]

Die Reaktion von $\text{Na}_2[7\text{-Ph}-7,8-nido\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ und $[(\text{CH}_3\text{-CN})_2\text{MoBr}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in THF bei 0°C liefert das Metallacarboran **1** als Benzyltrimethylammonium(BTMA $^+$)-Salz in

[*] Prof. A. J. Welch, S. Dunn, Dr. G. M. Rosair, Dr. R. L. Thomas,

Dr. A. S. Weller

Department of Chemistry, Heriot-Watt University
Edinburgh EH144AS (Großbritannien)

[**] Steric Effects in Heteroboranes, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert. Wir danken der Heriot-Watt University für die Unterstützung von G. M. R. und R. L. T. sowie der Callery Chemical Company für großzügige Decaboranspenden. – 15. Mitteilung: R. L. Thomas, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, im Druck.

Ausgehend vom Diphenylcarboranion wird kein entsprechendes Produkt erhalten. Die Umsetzung von $\text{Na}_2[7,8\text{-Ph}_2\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ mit dem gleichen Metallsubstrat unter identischen Bedingungen liefert $\text{BTMA}^+ \text{2}^-$, dessen IR-Banden bei deutlich höheren Frequenzen liegen (1954 und 1893 cm^{-1}). Die kristallographischen Untersuchungen^[51] von $\text{BTMA}^+ \text{2}^-$ ergeben eine nicht-ikosaedrische *clos*-Struktur, wobei zwei Ecken (besetzt von Kohlenstoffatomen) je vier und zwei Ecken (eine besetzt von Mo) je sechs Bindungen zu anderen Clusteratomen aufweisen (Abb. 2). Es gibt nur eine Mo-C-Clusterverknüpfung, und bezeichnenderweise sind die beiden Käfigkohlenstoffatome deutlich voneinander getrennt.

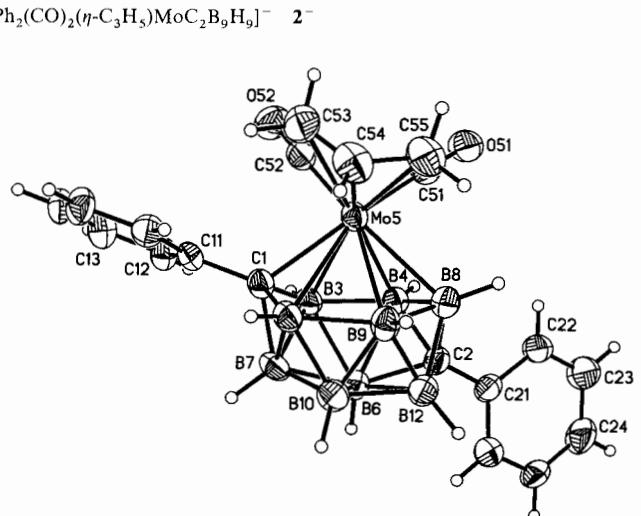
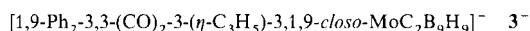


Abb. 2. Perspektivische Darstellung von **2**⁺ (Numerierung analog zu Lit. [2f]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C11 1.495(10), C2-C21 1.478(10), Mo5-C1 2.260(7), Mo5-CS1 1.950(8), Mo5-C52 1.986(9), Mo5-C53 2.395(9), Mo5-CS4 2.248(9), Mo5-C55 2.338(9), C51-O51 1.155(9), C52-O52 1.150(9); C51-Mo5-C52 79.4(3)

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{BTMA}^+ \mathbf{2}^-$ in CD_3CN verändert sich bei Raumtemperatur langsam (Tage). Dies legt nahe, daß es sich bei $\mathbf{2}^-$ um ein kinetisches und nicht um ein thermodynamisches Produkt und somit um ein potentielles Intermediat einer Kohlenstoff-Isomerisierung handelt. Die quantitative Umwandlung von $\mathbf{2}^-$ zu $\mathbf{3}^-$ unter Rückfluß in THF (30 min) stützt diese Deutung. Das Produkt, $\text{Et}_4\text{N}^+ \mathbf{3}^-$, weist



Carbonyl-IR-Banden bei 1920 und 1831 cm^{-1} auf, die denen von $\text{BTMA}^+ \mathbf{1}^-$ sehr ähneln. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] von $\text{Et}_4\text{N}^+ \mathbf{3}^-$ zeigt die ikosaedrische Geometrie des Anions, diesmal mit einer 3,1,9-MoC₂-Anordnung (Abb. 3).

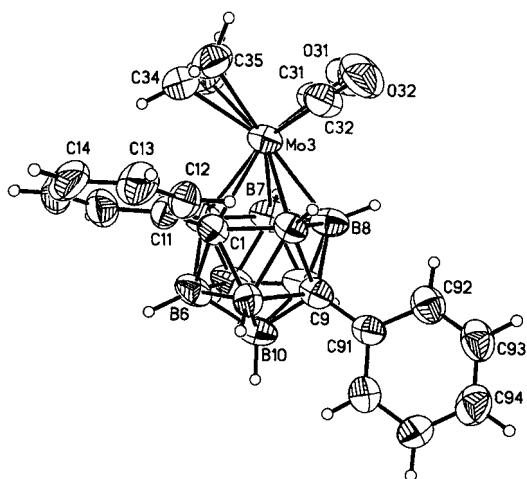
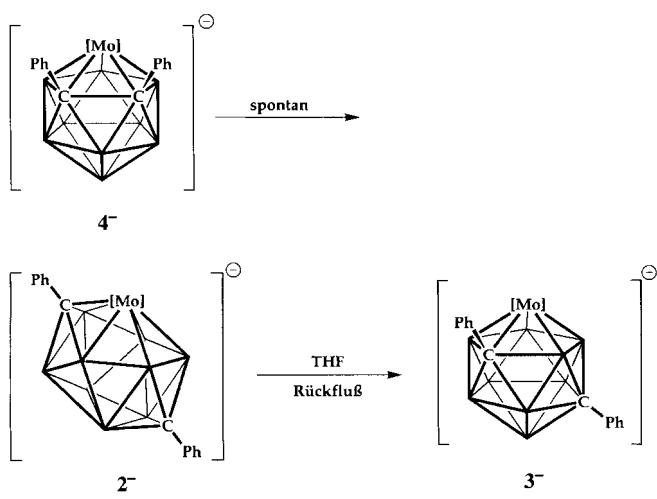
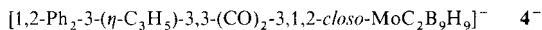


Abb. 3. Perspektivische Darstellung von $\mathbf{3}^-$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C11 1.508(14), C9-C91 1.483(14), Mo3-C1 2.459(8), Mo3-C31 1.948(13), Mo3-C32 1.957(14), Mo3-C33 2.36(2), Mo3-C34 2.252(14), Mo3-C35 2.36(2), C31-O31 1.148(14), C32-O32 1.14(2); C31-Mo3-C32 79.6(5).

Diese Ergebnisse stimmen völlig mit der spontanen, die sterischen Spannungen abbauenden Umwandlung des nichtisolierbaren Metallacborans $\mathbf{4}^-$ zum nicht-ikosaedrischen $\mathbf{2}^-$ über (Schema 1). Die milde Thermolyse von $\mathbf{2}^-$ liefert das



Schema 1. Isomerisierung des sterisch überladenen ikosaedrischen Anions $\mathbf{4}^-$ zu $\mathbf{3}^-$ über die nicht-ikosaedrische Zwischenstufe $\mathbf{2}^-$.

ikosaedrische $\mathbf{3}^-$, das sich zu $\mathbf{4}^-$ verhält wie $1,7\text{-}closo\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ zu $1,2\text{-}closo\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Somit ist $\mathbf{2}^-$ ein Intermediat in einer Ikosaeder-Ikosaeder-Umlagerung. Die nicht-ikosaedrische Struktur von $\mathbf{2}^-$ ist experimentell beispiellos. Das analoge, C_2 -symmetrische Carboran (mit $\{\text{BH}\}$ statt $\{\text{Mo}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\}$) wurde allerdings von Wales^[2f] als stabiles Intermediat der $1,2 \rightarrow 1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ -Isomerisierung identifiziert und als Synthesziel formuliert. Das Anion $\mathbf{2}^-$ kann also aufgrund der Stabilisierung des d-Metallzentrums auf einem hochverknüpften Clustereckpunkt isoliert werden, was die Vorhersage von Wales bestätigt.

Experimentelles

$\text{BTMA}^+ \mathbf{1}^-$: Eine Lösung von $\text{Na}_2[7\text{-Ph-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ (0.6 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von $[\text{MoBr}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (0.6 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das zurückbleibende, braune Öl in Dichlormethan (30 mL) gelöst. BTMACl (0.6 mmol) wurde zugegeben und das in situ gebildete NaBr abfiltriert. Säulenchromatographie (Silicagel, 200–400 mesh, Wasserkühlung) mit Dichlormethan als Eluent und anschließendes Umkristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether lieferten $\text{BTMA}^+ \mathbf{1}^-$ als gelben Feststoff (42% Ausbeute). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1924, 1833\text{ cm}^{-1}$ (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.7\text{--}7.5\text{ (m, 5H, BTMA⁺)}, 7.2\text{--}6.9\text{ (m, 5H, Phenyl)}, 4.4\text{ (s, 2H, BTMA⁺)}, 3.35\text{ (m, 1H, Allyl_{zentral})}, 3.0\text{ (s, 9H, BTMA⁺)}, 2.7\text{ (dd, 1H, Allyl_{syn})}, 1.45\text{ (dd, 1H, Allyl_{syn})}, 1.1\text{ (d, 1H, Allyl_{anti})}, 0.7\text{ (d, 1H, Allyl_{anti})}$; $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -6.4\text{ (1B)}, -7.9\text{ (1B)}, -10.4\text{ (1B)}, -14.3\text{ (1B)}, -15.8\text{ (2B)}, -19.1\text{ (1B)}, -29.9\text{ (1B)}, -33.1\text{ (1B)}$.

$\text{BTMA}^+ \mathbf{2}^-$: Eine Lösung von $\text{Na}_2[7,8\text{-Ph}_2\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (1.0 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von $[\text{MoBr}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (1.1 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Das THF wurde im Vakuum entfernt und das zurückbleibende, braune Öl in Dichlormethan (30 mL) gelöst. BTMACl (0.9 mmol) wurde zugegeben und anschließend das ausgefallene NaBr abfiltriert. Säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, 200–400 mesh, Wasserkühlung) mit Dichlormethan als Eluent und anschließendes Umkristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether lieferten $\text{BTMA}^+ \mathbf{2}^-$ als gelben Feststoff (54% Ausbeute). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1954, 1893\text{ cm}^{-1}$ (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.9\text{ (m, 2H, Phenyl)}, 7.45\text{--}7.75\text{ (m, 5H, BTMA⁺)}, 7.1\text{--}7.35\text{ (m, 8H, Phenyl)}, 4.1\text{ (s, 2H, BTMA⁺)}, 3.75\text{ (m, 1H, Allyl_{zentral})}, 2.8\text{ (s, 9H, BTMA⁺)}, 2.15\text{ (dd, 1H, Allyl_{syn})}, 2.05\text{ (dd, 1H, Allyl_{syn})}, 1.4\text{ (d, 1H, Allyl_{anti})}, 0.95\text{ (d, 1H, Allyl_{anti})}$; $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 16.2\text{ (1B)}, 5.9\text{ (1B)}, 3.8\text{ (1B)}, -0.5\text{ (1B)}, -4.5\text{ (1B)}, -6.5\text{ (1B)}, -11.7\text{ (1B)}, -22.6\text{ (1B)}, -23.8\text{ (1B)}$.

$\mathbf{A}^+ \mathbf{3}^-$ ($\mathbf{A}^+ = \text{BTMA}^+, \text{Et}_4\text{N}^+, \text{Ph}_4\text{P}^+, (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$): Methode 1: $\text{BTMA}^+ \mathbf{2}^-$ (0.5 mmol) wurde unter Rückfluß in THF (30 mL) erhitzt. Säulenchromatographie (Silicagel, 200–400 mesh, Wasserkühlung) mit Dichlormethan als Eluent lieferte nach Verreiben mit Pentan $\text{BTMA}^+ \mathbf{3}^-$ als gelben Feststoff. – Methode 2: Das Anion $\mathbf{2}^-$ wurde durch Reaktion äquimolarer Lösungen von $\text{Na}_2[7,8\text{-Ph}_2\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ und $[\text{MoBr}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in THF erhalten und anschließend zur Bildung von $\mathbf{3}^-$ unter Rückfluß in THF erhitzt. Das THF wurde im Vakuum entfernt und das verbleibende, braune Öl in Dichlormethan (30 mL) gelöst. Zugabe eines BTMA^+ , Et_4N^+ , Ph_4P^+ - oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ -Salzes (1 Moläquiv.), Filtration und säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, 200–400 mesh, Wasserkühlung) mit Dichlormethan als Eluent lieferten $\text{BTMA}^+ \mathbf{3}^-$, $\text{Et}_4\text{N}^+ \mathbf{3}^-$, $\text{Ph}_4\text{P}^+ \mathbf{3}^-$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+ \mathbf{3}^-$ als gelbe Öle. Verreiben mit Pentan lieferte die Produkte als gelbe Feststoffe in quantitativen Ausbeuten. $\text{BTMA}^+ \mathbf{3}^-$: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1920, 1831\text{ cm}^{-1}$ (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.45\text{--}7.65\text{ (m, 7H, BTMA⁺)}, 7.25\text{ (m, 5H, Phenyl)}, 6.9\text{ (m, 3H, Phenyl)}, 4.4\text{ (s, 2H, BTMA⁺)}, 3.0\text{ (m, 10H, BTMA⁺)}, 2.15\text{ (dd, 1H, Allyl_{zentral})}, 2.6\text{ (dd, 1H, Allyl_{syn})}, 1.8\text{ (dd, 1H, Allyl_{syn})}, 1.2\text{ (d, 1H, Allyl_{anti})}, 1.05\text{ (d, 1H, Allyl_{anti})}$; $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.9\text{ (2B)}, -4.5\text{ (2B)}, -6.7\text{ (1B)}, -9.5\text{ (1B)}, -10.4\text{ (1B)}, -11.6\text{ (2B)}$.

Eingegangen am 23. Oktober 1996 [Z 9684]

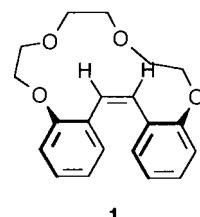
Stichworte: Carborane · Isomerisierungen · Metallacyclen

- [1] D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1128.
- [2] a) W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, 153, 373. b) L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, 169, 590. c) S. Wu, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5373. d) G. M. Edvenson, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1210. e) B. M. Gimarc, D. S. Warren, J. J. Ott, C. Brown, *ibid.* **1991**, 30, 1598. f) D. J. Wales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1557. g) B. F. G. Johnson, Y. V. Roberts, E. Parsini, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 211, 17.
- [3] D. R. Baghurst, R. C. B. Copley, H. Fleischer, D. M. P. Mingos, G. O. Kyd, L. J. Yellowlees, A. J. Welch, T. R. Spalding, D. O'Connell, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, C14.

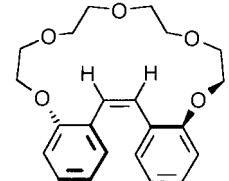
- [4] a) Kristallstrukturanalyse von $\text{BTMA}^+ \mathbf{1}^-$: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{B}_9\text{MoNO}_2$, $M_r = 551.8$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.8544(9)$, $b = 23.5801(12)$, $c = 9.2640(6) \text{ \AA}$, $\beta = 105.625(7)^\circ$, $V = 2704.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1136$, $\mu = 0.51 \text{ mm}^{-1}$. Siemens-P4-Diffraktometer, 293(2) K, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 4738 symmetrieeinabhängige Reflexe, 3650 beobachtete ($F_o > 4\sigma(F_o)$), Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (364 Parameter), $R_1 = 0.0360$, $wR_2 = 0.0736$ (beobachtete Reflexe), $S = 1.032$, min./max. Restelektronendichte $-0.33/0.40 \text{ e \AA}^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100001“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [5] Kristallstrukturanalyse von $\text{BTMA}^+ \mathbf{2}^- \cdot 2\text{CH}_3\text{Cl}_2$ [4b]: $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{B}_9\text{Cl}_4\text{MoNO}_2$, $M_r = 797.7$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.8 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.003(2)$, $b = 26.100(2)$, $c = 14.2707(14) \text{ \AA}$, $\beta = 108.646(10)^\circ$, $V = 3883.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.364 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1632$, $\mu = 0.64 \text{ mm}^{-1}$, Siemens-P4-Diffraktometer, 293(2) K, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 6771 symmetrieeinabhängige Reflexe, 3490 beobachtete ($F_o > 4\sigma(F_o)$), Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (464 Parameter), $R_1 = 0.0660$, $wR_2 = 0.1371$ (beobachtete Reflexe), $S = 1.014$, min./max. Restelektronendichte $-0.56/0.55 \text{ e \AA}^{-3}$.
- [6] Kristallstrukturanalyse von $\text{Et}_4\text{N}^+ \mathbf{3}^-$ [4b]: $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{B}_9\text{MoNO}_2$, $M_r = 607.9$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.7 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 24.403(10)$, $b = 10.1090(10)$, $c = 17.612(3) \text{ \AA}$, $\beta = 133.060(10)^\circ$, $V = 3174.4(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.272 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1264$, $\mu = 0.44 \text{ mm}^{-1}$, Siemens-P4-Diffraktometer, 293(2) K, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 2963 symmetrieeinabhängige Reflexe, 2240 beobachtete ($F_o > 4\sigma(F_o)$), Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (362 Parameter), $R_1 = 0.0536$, $wR_2 = 0.1343$ (beobachtete Reflexe), $S = 1.039$, Flack-Parameter $x = -0.3(2)$, min./max. Restelektronendichte $-0.50/0.58 \text{ e \AA}^{-3}$.

allgemein mit Liganden, die mehrere Bindungsstellen in geeigneter Position enthalten, wie Cyclophanen^[8], Calixarenen^[9] oder Cryptanden.^[3d]

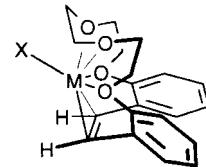
Nachdem sich der (*Z*)-Stilbenkronenether **2**^[10] bereits als Ligand für gut kristallisierende, neuartige Alkalimetallkomplexe erwiesen hat,^[11] galt unser Interesse dem Verhalten der Homologen **1** und **2** gegenüber Ag^+ -Salzen, zumal bei verwandten Macrocylen mit *para,para*-Oligo(ethylenoxy)oxy-Überbrückung von Di- und Tetraarylethenen eine Wechselwirkung zwischen Ag^+ -Ionen und den Areneinheiten ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[12]



1



2

3 = **1** · AgNO_3 **5** = **1** · NaClO_4  $\text{M}^+ \text{X}^- = \text{AgNO}_3$ (**3**), NaClO_4 (**5**)

Allgemein scheint bei aromatisch substituierten Alkenen die Koordination des Silberatoms durch die Areneinheit bevorzugt zu sein.^[13] Die Kristallstrukturen der Silberkomplexe von (*E*)- oder (*Z*)-Stilben^[14] sind unbekannt, doch wird z. B. das verwandte Acenaphthylen nicht an der 1,2-, sondern an den 4,5- und 6,7-Positionen komplexiert.^[13a] Nach semiempirischen Rechnungen (ZINDO-1^[15]) wird das Ag^+ -Ion durch (*Z*)-Stilben symmetrisch zwischen den völlig senkrecht zur Doppelbindungsebene gedrehten Phenylgruppen koordiniert, mit den kürzesten Abständen (2.46 Å) zu den beiden *para*-C-Atomen. Für 1,2-Diphenylethan wurde eine analoge Komplexstruktur errechnet, im Kristall liegt allerdings eine intermolekular verbrückte Struktur mit *anti*-Anordnung der Phenylringe vor.^[16d]

Aus **1** und **2** wurden nun die Silbernitrat-Komplexe **3** und **4** erhalten, deren Strukturen im Kristall^[16] zusammen mit der von **1** in Abbildung 1 dargestellt sind. Nach der bereits erörterten Präferenz des Silberions in der Ligandenwahl überrascht es, daß in beiden Komplexen das Silberatom von der zentralen Doppelbindung sowie von Sauerstoffatomen des Kronenethers und des Nitrations koordiniert wird, ohne jegliche Koordinationsbeziehung zu den Areneinheiten. **3** und **4** sind unseres Wissens die ersten Silberkomplexe mit gleichzeitiger Koordination durch „harte“ Ethersauerstoffatome und durch eine „weiche“ π -Bindung sowie die ersten mit einer stilbenartigen Doppelbindung als koordinierende Gruppe.

Bei näherer Betrachtung der Strukturen wird eine weitgehende Ähnlichkeit der Konformation des Liganden **1** im freien Zustand und der im Komplex **3** deutlich: In **1** liegen die Ethylenoxyeinheiten in einer $g^-g^+g^-$ -Sequenz vor, für die Komplexierung muß lediglich die mittlere Einheit in die g^-

Oligo(ethylenoxy)oxy-überbrückte Stilbene als Komplexliganden: σ - und π -gebundene Ag^+ - und Na^+ -Ionen

Thomas Futterer, Andreas Merz* und Johann Lex*

Obwohl die Bildung von Silber(i)-Komplexen vielfach durch Assoziationskonstanten belegt ist,^[11] sind nur wenige Kristallstrukturen solcher Komplexe beschrieben.^[2] Anders ist dies, wenn zwei oder mehrere Sauerstoffatome durch Stickstoff-^[3] oder Schwefelatome^[4] ersetzt sind, die dann den überwiegenden enthalpischen Beitrag zur Komplexierung leisten.^[5] Auch kovalent gebundenes Fluor hat sich als besserer Donor als Sauerstoff erwiesen.^[3d] Neben den genannten σ -Donoren sind auch aromatische^[6] und olefinische π -Elektronensysteme^[7] geeignete Liganden für im allgemeinen relativ labile Ag^+ -Komplexe, die in unterschiedlichsten, teilweise verbrückten Strukturen kristallisieren. Kinetisch stabile Komplexe, die als Hilfsmittel bei der Strahlentherapie von Krebs diskutiert werden,^[4a] erhält man

[*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. T. Futterer
Institut für Organische Chemie der Universität
D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4505
E-mail: Andreas.Merz@chemie.uni-regensburg.de

Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
E-mail: Johann.Lex@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.