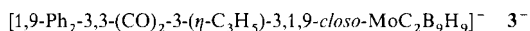


Das ^1H -NMR-Spektrum von BTMA^{+2-} in CD_3CN verändert sich bei Raumtemperatur langsam (Tage). Dies legt nahe, daß es sich bei 2^- um ein kinetisches und nicht um ein thermodynamisches Produkt und somit um ein potentiell intermediäres Kohlenstoff-Isomerisierung handelt. Die quantitative Umwandlung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



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

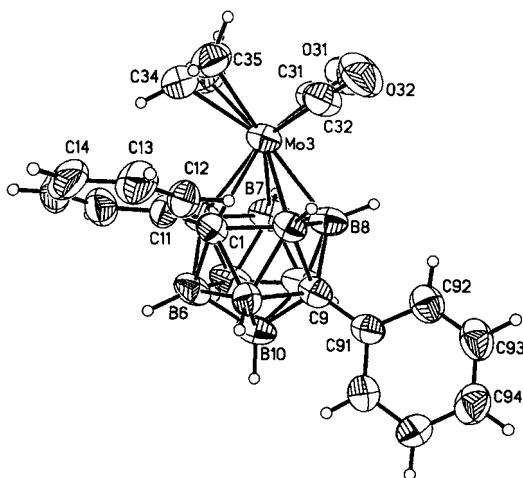
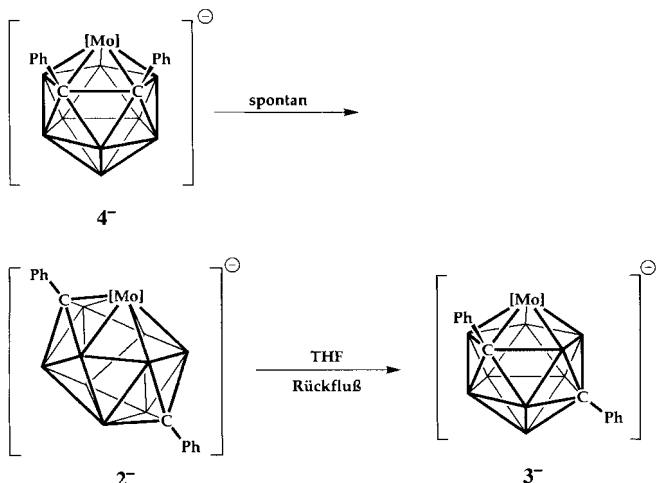
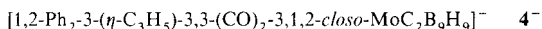


Abb. 3. Perspektivische Darstellung von 3^- . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C11 1.508(14), C9-C91 1.483(14), Mo3-C1 2.459(8), Mo3-C31 1.948(13), Mo3-C32 1.957(14), Mo3-C33 2.36(2), Mo3-C34 2.252(14), Mo3-C35 2.36(2), C31-O31 1.148(14), C32-O32 1.14(2), C31-Mo3-C32 79.6(5).

Diese Ergebnisse stimmen völlig mit der spontanen, die sterischen Spannungen abbauenden Umwandlung des nichtisolierten Metallacarbaborans 4^- zum nicht-ikosaedrischen 2^- überein (Schema 1). Die milde Thermolyse von 2^- liefert das



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

ikosaedrische 3^- , das sich zu 4^- verhält wie 1,7-closo-C₂B₁₀H₁₂ zu 1,2-closo-C₂B₁₀H₁₂. Somit ist 2^- ein Intermediat in einer Ikosaeder-Ikosaeder-Umlagerung. Die nicht-ikosaedrische Struktur von 2^- ist experimentell beispieillos. Das analoge, C₂-symmetrische Carboran (mit {BH} statt {Mo(η-C₃H₅)(CO)₂}) wurde allerdings von Wales^[2f] als stabiles Intermediat der 1,2 → 1,7-C₂B₁₀H₁₂-Isomerisierung identifiziert und als Syntheseziel formuliert. Das Anion 2^- kann also aufgrund der Stabilisierung des d-Metallzentrums auf einem hochverknüpften Clustereckpunkt isoliert werden, was die Vorhersage von Wales bestätigt.

Experimentelles

BTMA⁺¹⁻: Eine Lösung von Na₂[7-Ph-7,8-nido-C₂B₉H₁₀] (0.6 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von [MoBr(CH₃CN)₂(η-C₃H₅)(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 BTMA⁺¹⁻ als gelben Feststoff (42% Ausbeute). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1924, 1833 cm^{-1} (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 7.7–7.5 (m, 5H, BTMA⁺), 7.2–6.9 (m, 5H, Phenyl), 4.4 (s, 2H, BTMA⁺), 3.35 (m, 1H, Allyl_{zentral}), 3.0 (s, 9H, BTMA⁺), 2.7 (dd, 1H, Allyl_{syn}), 1.45 (dd, 1H, Allyl_{syn}), 1.1 (d, 1H, Allyl_{anti}), 0.7 (d, 1H, Allyl_{anti}); ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -6.4 (1B), -7.9 (1B), -10.4 (1B), -14.3 (1B), -15.8 (2B), -19.1 (1B), -29.9 (1B), -33.1 (1B).

BTMA⁺²⁻: Eine Lösung von Na₂[7,8-Ph₂-7,8-nido-C₂B₉H₉] (1.0 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von [MoBr(CH₃CN)₂(η-C₃H₅)(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 BTMA⁺²⁻ als gelben Feststoff (54% Ausbeute). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1954, 1893 cm^{-1} (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 7.9 (m, 2H, Phenyl), 7.45–7.75 (m, 5H, BTMA⁺), 7.1–7.35 (m, 8H, Phenyl), 4.1 (s, 2H, BTMA⁺), 3.75 (m, 1H, Allyl_{zentral}), 2.8 (s, 9H, BTMA⁺), 2.15 (dd, 1H, Allyl_{syn}), 2.05 (dd, 1H, Allyl_{syn}), 1.4 (d, 1H, Allyl_{anti}), 0.95 (d, 1H, Allyl_{anti}); ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = 16.2 (1B), 5.9 (1B), 3.8 (1B), -0.5 (1B), -4.5 (1B), -6.5 (1B), -11.7 (1B), -22.6 (1B), -23.8 (1B).

A⁺³⁻ (A⁺ = BTMA⁺, Et₄N⁺, Ph₄P⁺, (Ph₃P=)₂N⁺), Methode 1: BTMA⁺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 BTMA⁺³⁻ als gelben Feststoff. – Methode 2: Das Anion 2^- wurde durch Reaktion äquimolarer Lösungen von Na₂[7,8-Ph₂-7,8-nido-C₂B₉H₉] und [MoBr(CH₃CN)₂(η-C₃H₅)(CO)₂] in THF erhalten und anschließend zur Bildung von 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⁺, Et₄N⁺, Ph₄P⁺ oder (Ph₃P=)₂N⁺-Salzes (1 Moläquiv.), Filtration und säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, 200–400 mesh, Wasserkühlung) mit Dichlormethan als Eluent lieferten BTMA⁺³⁻, Et₄N⁺³⁻, Ph₄P⁺³⁻ bzw. (Ph₃P=)₂N⁺³⁻ als gelbe Öle. Verreiben mit Pentan lieferte die Produkte als gelbe Feststoffe in quantitativen Ausbeuten. BTMA⁺³⁻: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1920, 1831 cm^{-1} (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 7.45–7.65 (m, 7H, BTMA⁺ (5H), Phenyl (2H)), 7.25 (m, 5H, Phenyl), 6.9 (m, 3H, Phenyl), 4.4 (s, 2H, BTMA⁺), 3.0 (m, 10H, BTMA⁺ (9H), Allyl_{zentral} (1H)), 2.6 (dd, 1H, Allyl_{syn}), 1.8 (dd, 1H, Allyl_{syn}), 1.2 (d, 1H, Allyl_{anti}), 1.05 (d, 1H, Allyl_{anti}); ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -1.9 (2B), -4.5 (2B), -6.7 (1B), -9.5 (1B), -10.4 (1B), -11.6 (2B).

Eingegangen am 23. Oktober 1996 [Z 9684]

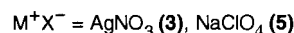
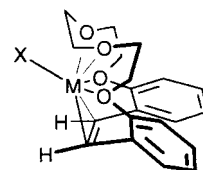
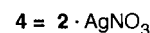
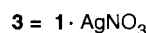
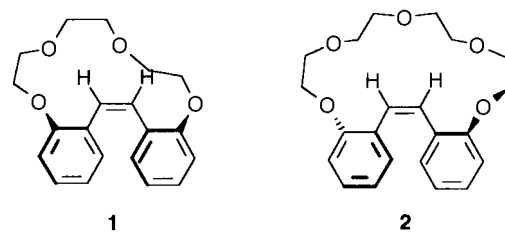
Stichworte: Carborane · Isomerisierungen · Metallacyklen

- [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. Edverson, 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 BTMA⁺1⁻: C₂₃H₃₆B₉MoNO₂, $M_r = 551.8$, 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, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 4738 symmetrieunabhängige 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@chemcrs.cam.ac.uk).
- [5] Kristallstrukturanalyse von BTMA⁺2⁻·2CH₂Cl₂ [4b]: C₃₁H₄₄B₉Cl₂MoNO₂, $M_r = 797.7$, 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, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 6771 symmetrieunabhängige 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 Et₄N⁺3⁻ [4b]: C₂₇H₄₄B₉MoNO₂, $M_r = 607.9$, 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, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 2963 symmetrieunabhängige 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 Macrocyklen mit *para,para'*-Oligo(ethylenoxy)oxy-Überbrückung von Di- und Tetraarylethenen eine Wechselwirkung zwischen Ag⁺-Ionen und den Areneinheiten ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[12]



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,^[1] 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

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.^[6d]

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 Ethyldioxyeinheiten in einer $g^-g^+g^-$ -Sequenz vor, für die Komplexierung muß lediglich die mittlere Einheit in die g^- -

[*] 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.