

- Lin, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 530–533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 512–515.
- [13] M. Groll, Y. Koguchi, R. Huber, J. Kohno, *J. Mol. Biol.* **2001**, *311*, 543–548.
- [14] A. M. Elder, D. H. Rich, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1443–1446.
- [15] M. A. Estiarte, A. M. Elder, D. H. Rich, *17th Am. Peptide Symp.* (San Diego, USA) **2001**, Poster P412.
- [16] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [17] M. Lee, R. S. Phillips, *Biorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 1563–1564.
- [18] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [19] W. E. Savage, A. Fontana, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1980**, *15*, 285–297.
- [20] NMR-Experimente wurden in $[D_6]DMSO$ bei 22 °C und 500 MHz (Bruker DRX500 Spektrometer) durchgeführt. 2D- 1H -DQF-COSY-, TOCSY- (70 ms Mischzeit) und ROESY-Spektren (200 ms Mischzeit) wurden zur Signalzuordnung und Konformationsanalyse aufgenommen. 45 Abstands- und 3 Φ -Diederwinkel-Beschränkungen wurden aus ROESY- und 1D- 1H -Spektren abgeleitet und in der Strukturberechnung eingesetzt. Mit einem Distanz-Geometrie-Algorithmus wurden 100 unabhängige Strukturen erzeugt, in zwei Schritten (grob und fein) mit einem Simulated-Annealing-MD-Protokoll verfeinert und nach ihrer Energie sortiert. Keine der berechneten Strukturen zeigte signifikante Verletzungen der experimentellen Randbedingungen.
- [21] Die IC_{50} -Werte für Hefeproteasom und humanes 20S Proteasom wurden wie bereits beschrieben (G. Loidl, H.-J. Musiol, M. Groll, R. Huber, L. Moroder, *J. Pept. Sci.* **2000**, *6*, 36–46) bei 37 °C in Abwesenheit von SDS mit den fluorogenen Substraten Suc-Leu-Leu-Val-Tyr-AMC, Bz-Thr-Val-Arg-AMC und Z-Leu-Leu-Glu- β Na für die CL-, TL- und PGPH-Aktivitäten bestimmt.

P₂-Ligandkomplexe als Bausteine zur Herstellung eindimensionaler Polymere**

Junfeng Bai, Eva Leiner und Manfred Scheer*

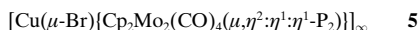
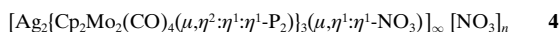
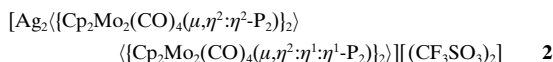
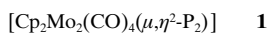
Professor Eckhard Herrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Selbstorganisation molekularer Einheiten zur Bildung supramolekularer Aggregate und Netzwerke ist ein aktuelles Gebiet der Koordinationschemie.^[1] Dabei kommt den Koordinationspolymeren aufgrund ihrer physikalischen, elektronischen, katalytischen sowie strukturellen Eigenschaften ein besonderes Interesse zu.^[2] Übliche Synthesestrategien gehen von N-Donorliganden und N-Heterocyclen aus, die unterschiedliche Metallzentren miteinander verknüpfen. Dagegen besteht unsere Zielsetzung auf diesem Gebiet in der Nutzung von P_n-Ligandkomplexen als verbrückende Einheiten zwischen Metallkationen, um sowohl wohlgeordnete Aggregate als auch eindimensionale (1D) und zweidimensionale (2D) Polymere zu bilden.

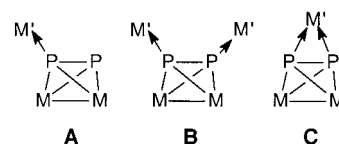
Bisher war die Koordinationschemie von P_n-Ligandkomplexen^[3] an kationischen Metallzentren (mit Ausnahme

kationischer Organometallkomplexe^{[4])} auf die Verwendung von cyclo-P₃-Ligandkomplexen des Typs [(triphos)M(η^3 -P₃)] (M = Co, Rh oder Ir; triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphanyl-methyl)ethan) beschränkt, die mit Cu^I-, Ag^I- oder Au^I-Kationen zu metallverbrückten Dimeren reagieren.^[5] Ferner wurde in den Reaktionen der cyclo-P₃-Ligandkomplexe mit CuBr ein Multideckerkomplex des Cobalts mit einem (CuBr)₆-Mitteldeck erhalten.^[6]

Um definierte Polymere herzustellen, schienen uns P₂-Ligandkomplexe geeignete Ausgangsverbindungen zu sein. Aus unseren Erfahrungen bei der Nutzung des Chromkomplexes [(CpCr(CO)₂)(μ , η^2 -P₂)]^[7] als Ausgangsstoff wussten wir, dass dieser sehr leicht Fragmentierungsreaktionen^[8] eingeht und entschieden uns daher für das stabilere Mo-Analogon **1**.^[9] Wir berichten hier sowohl über die Synthese eines molekularen, kationischen Ag^I-Komplexes mit einer neuen Koordinationsform des P₂-Ligandkomplexes als auch über die Bildung der ersten 1D-Kettenpolymere mit Ag^I- und Cu^I-Metallzentren, die über P₂-Ligandkomplexe miteinander verknüpft sind.



Die Reaktion von Ag(CF₃SO₃) mit **1** in CH₃CN führt quantitativ zur Bildung von **2**, in dem sich die tetraedrischen Mo₂P₂-Liganden an zwei Ag^I-Zentren sowohl verbrückend als auch in einer bisher unbekannten Side-on-Koordination anordnen. Während die Koordination von tetraedrischen M₂P₂-Komplexen an einer (Typ **A**) und zwei metallorganischen Gruppen (Typ **B**) bekannt ist, ist die Side-on-Koordination eines M₂P₂-Komplexes an ein einzelnes Metallzentrum (Typ **C**), wie im Komplex **2** gefunden, für einen P₂-Ligandkomplex bislang einzigartig.^[3] Der Koordinationstyp **B** wurde beispielsweise durch Koordination von **1** an [Re(CO)₃Br]-Fragmente erhalten, wobei sich ein zentraler Sechsering im Komplex **3**^[10] bildet.



Sind die Gegenionen an den Ag^I-Zentren nicht koordinierend, werden ähnliche Verbindungen wie **2** erhalten.^[11] Jedoch fanden wir ein unterschiedliches Koordinationsverhalten, wenn das Gegenion in die Koordinationssphäre des Ag^I-Ions einbezogen ist. So führt die Reaktion von **1** mit AgNO₃ quantitativ zu der neuen Verbindung **4**, in der eines der NO₃⁻-Gegenionen in die Koordinationssphäre des Ag^I-

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. J. Bai, E. Leiner
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität Karlsruhe
 76128 Karlsruhe (Deutschland)
 Fax: (+49) 721-608-7021
 E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de

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

Ions eingebunden ist, wodurch sich eine gewellte 1D-Polymerkette bildet. Weiterhin wird durch die Umsetzung von **1** mit CuBr das neue, streng lineare 1D-Koordinationspolymer **5** erhalten.

Die Komplexe **2**, **4** und **5** sind rote, kristalline Feststoffe, die in einer Stickstoffatmosphäre stabil, aber in Lösung lichtempfindlich sind. In gebräuchlichen Lösungsmitteln sind **4** und **5** ohne sich zu zersetzen unlöslich, lediglich **2** zeigt eine geringe Löslichkeit in CH₃CN. In den IR-Spektren der Verbindungen werden CO-Valenzschwingungen von terminalen CO-Liganden gefunden. Alle Produkte wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[12]

Die Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1) besteht aus zwei Ag^I-Ionen, die von zwei Mo₂P₂-Ligandkomplexen verbrückt werden, was zu einem planaren Sechsring führt (dessen

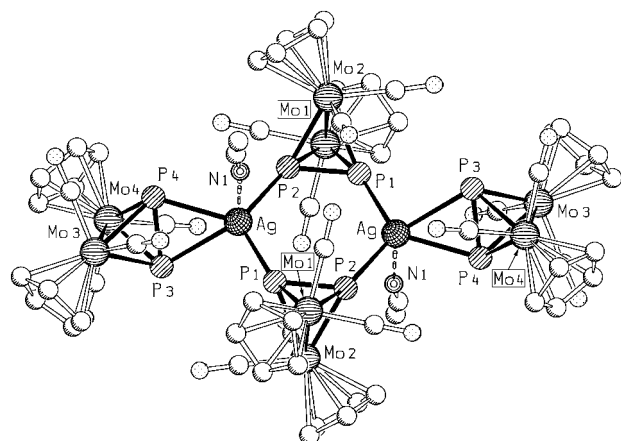


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dikations von **2** (Wasserstoffatome wurden weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag-P2 2.470(1), Ag-P1 2.489(1), Ag-P4 2.610(1), Ag-P3 2.727(2), P1-P2 2.098(2), P3-P4 2.137(2); P2-Ag-P4 108.32(8), P2-Ag-P1 120.28(8), P1-Ag-P4 131.04(8), P2-Ag-P3 130.25(8), P1-Ag-P3 98.96(8), P4-Ag-P3 47.45(7).

Zentrum stellt das kristallographische Inversionszentrum dar). Side-on koordinierende Mo₂P₂-Komplexe vervollständigen die Koordinationssphäre an den Ag^I-Ionen. Die CF₃SO₃⁻-Gegenionen sind vollständig von den Kationen getrennt. Das Dikation verfügt über zwei zusätzliche

CH₃CN-Moleküle, die schwach mit den Ag^I-Ionen wechselwirken ($d(\text{Ag} \cdots \text{N}) = 2.598 \text{ Å}$), was zu einer beträchtlichen Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre der Ag^I-Ionen führt. Sowohl diese CH₃CN-Moleküle als auch das im Kristallgitter von **2** werden beim Trocknen im Vakuum leicht abgegeben. Die Bindungslängen und -winkel der verbrückenden zweizähligen Mo₂P₂-Fragmente entsprechen denen in anderen Komplexen, z. B. in **3**,^[10] und unterscheiden sich nur geringfügig von denen im unkoordinierten Molekül **1**.^[9] Der größte Unterschied zwischen **2** und den Verbindungen **1** und **3** besteht in den etwas längeren verbrückenden P-P-Bindungen (2.098(2) Å; **1**: 2.079(2) Å, **3**: 2.071(9) Å).

Besonders interessant ist der Vergleich zwischen den P-P-Bindungslängen innerhalb von **2**, wo die side-on koordinierende Bindung mit 2.137(2) Å beträchtlich länger ist als die verbrückende Bindung. Der gleiche Trend wurde für die Ag-P-Bindungslängen beobachtet, wobei die Bindungen zur side-on koordinierenden Mo₂P₂-Einheit (2.610(1) und 2.727(2) Å) bedeutend länger als diejenigen im zentralen Sechsring sind (2.487(2) Å und 2.470(2) Å). Allerdings sind im Kation Ag(P₄)₂⁺,^[13] in dem zwei P₄-Einheiten an ein Ag^I-Zentrum side-on koordinieren, sowohl die Ag-P- (2.536(2)–2.548(1) Å) als auch die P-P-Bindungslängen (2.328(2) und 2.330(2) Å) erheblich länger als in der side-on gebundenen Mo₂P₂-Einheit in **2**.

Ein Blick auf die gewellte 1D-Kettenstruktur von **4** ist in Abbildung 2 gezeigt. In **4** werden jeweils zwei unterschiedliche Ag^I-Zentren durch verbrückende Mo₂P₂-Einheiten miteinander verknüpft, die zwei kristallographisch unterschiedliche planare sechsgliedrige Ringeinheiten ergeben (das jeweilige Zentrum des Ringes repräsentiert ein kristallographisches Inversionszentrum). Diese Sechsringe werden durch eine dritte Mo₂P₂-Einheit und ein verbrückendes NO₃⁻-Ion miteinander verknüpft, die ihrerseits einen siebengliedrigen Ag₂NO₂P₂-Ring bilden. Somit wird die neue gewellte 1D-Kette, in der jedes Ag^I-Ion verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, durch alternierende planare sechsgliedrige Ringe und neuartige siebengliedrige Ringe gebildet. Während die Bindungslängen und -winkel des sechsgliedrigen Ringes, der durch die Atome Ag₂, P₅ und P₆ gebildet wird, denen im Komplex **2** ähnlich sind, zeigt der zweite planare Sechsring von **4**, der durch die Atome Ag₁, P₁ und P₂ gebildet wird,

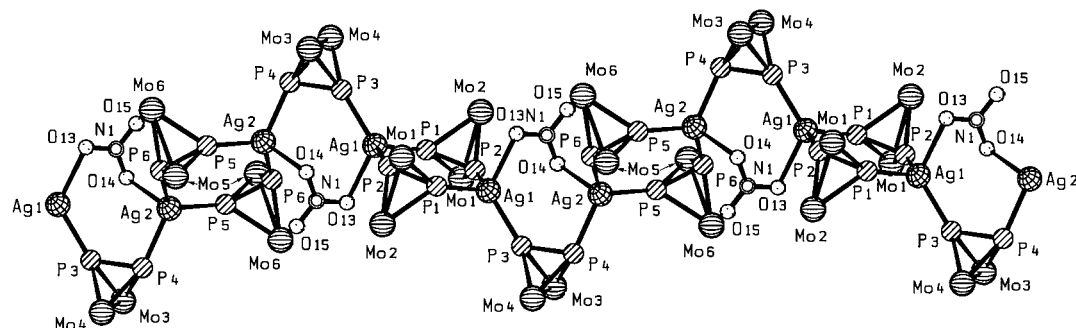


Abbildung 2. Blick auf die kationische Polymerstruktur von **4** (die Cp- und CO-Liganden wurden weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.097(2), P3-P4 2.099(2), P5-P6 2.089(1), Ag1-P3 2.495(1), Ag1-O13 2.500(3), Ag1-P1 2.520(1), Ag1-P2 2.544(1), Ag2-P6 2.478(1), Ag2-P4 2.492(1), Ag2-P5 2.498(1), Ag2-O14 2.526(3); P3-Ag1-O13 119.70(8), P3-Ag1-P1 111.35(3), O13-Ag1-P1 96.76(7), P3-Ag1-P2 119.31(4), O13-Ag1-P2 92.08(8), P1-Ag1-P2 114.43(4), P6-Ag2-P4 122.06(3), P6-Ag2-P5 119.49(4), P4-Ag2-P5 111.56(4), P6-Ag2-O14 97.61(6), P4-Ag2-O14 96.89(7), P5-Ag2-O14 101.99(7).

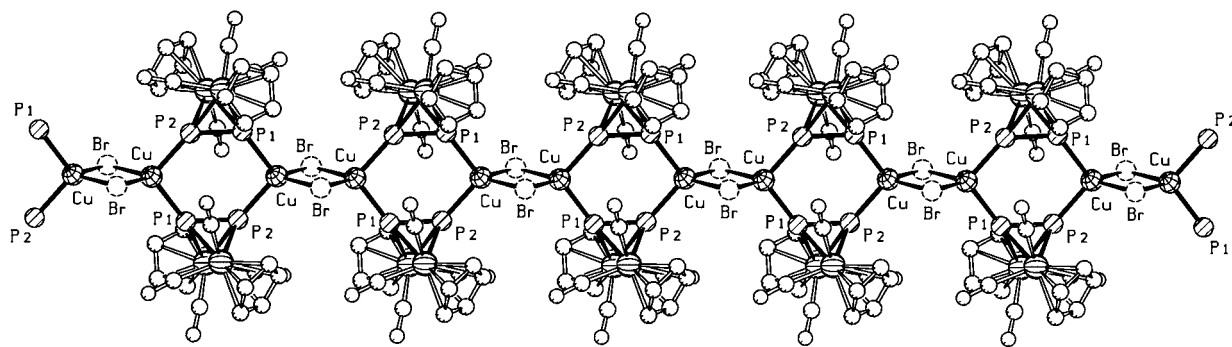


Abbildung 3. Ansicht der 1D-Kettenstruktur von **5** (Wasserstoffatome wurden weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.068(3), Cu-P 2.288(2), Cu-Br 2.465(1); P2-Cu-P 102.02(10), P-P-Cu 128.99(5), Cu-Br-Cu 71.61(5), Br-Cu-Br 102.39(5).

etwas verlängerte P-P- (2.097(2) Å; **2**: 2.089(1) Å) und Ag-P-Bindungen (2.520(1) und 2.544(1) Å). Dies wird wahrscheinlich durch den Einfluss des unterschiedlich koordinierenden NO₃⁻-Ions bewirkt. So ist die Ag2-O14-Bindung, die senkrecht zur Ebene des NO₃⁻-Ions liegt, mit 2.526(3) Å länger als die Ag1-O13-Bindung (2.500(3) Å), die in der Ebene des NO₃⁻-Ions liegt. Jeder dieser Abstände liegt im üblichen Bereich von Ag-O-Abständen (2.367 bis 2.689 Å).^[14] Somit kann man schlussfolgern: Je kleiner die Ag-O-Abstände, desto länger sind die Ag-P- und P-P-Bindungen in den angrenzenden Sechsringen von **4** und umgekehrt. Weiterhin sollte erwähnt werden, dass zusätzliche schwache Wechselwirkungen zwischen den Atomen O14 und Ag1 von 2.833(3) Å bestehen.

In Abbildung 3 ist die lineare 1D-Kettenstruktur von **5** wiedergegeben, die aus planaren sechsgliedrigen Cu₂P₄- und viergliedrigen Cu₂Br₂-Ringern besteht, die alternierend senkrecht zueinander angeordnet sind. Die Koordinationsgeometrie an den Cu^I-Zentren ist tetraedrisch. Die Cu^I-Atome in **5** sind symmetrisch an die Br- und P-Atome gebunden. Die P-P-Bindungslängen in den P₂-Einheiten von **5** (2.079(1) Å) sind denen in **3** (2.071(9) Å)^[10] und im unkoordinierten Komplex **1** (2.079(2) Å)^[9] ähnlich, aber kürzer als in den Ag^I-Komplexen **2** und **4**. Auch sind die Bindungslängen und -winkel der verbrückenden zweizähligen Mo₂P₂-Fragmente denen im unkoordinierten Molekül **1** ähnlich. Die Cu-P-Abstände in **5** (2.288(1) und 2.297(1) Å) sind etwas kleiner als die in [(triphos)CoP₃]₂CuPF₆·2 THF (2.360(2), 2.320(2), 2.303(2) und 2.329(2) Å). Die Cu-Br-Bindungslänge in **5** (2.466(1) Å) liegt innerhalb des Bereiches, der im Bromid-verbrückenden Komplex [Cu₂(PPh₃)₃Br₂] vorliegt (2.370(2)–2.610(2) Å).^[15] Die Bildung von **5** zeigt einerseits, dass das Koordinationsverhalten des Mo₂P₂-Komplexes von **1** mit CuBr von dem der cyclo-P₃-Komplexe [(triphos)M(η³-P₃)] (M = Co, Rh oder Ir) mit CuBr abweicht.^[6] Andererseits ergeben sich Ähnlichkeiten mit der Nutzung von Kupfer(I)-Halogeniden als Matrices für die Synthese von neuen ionenleitenden Materialien.^[16]

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2** (in CD₃CN) bei Raumtemperatur wird nur ein Singulett beobachtet (δ = –69.0). Gegenüber dem Signal des unkoordinierten Komplexes **1** (δ = –41.5) ist das Signal nach hohem Feld verschoben. Die Aufnahme des ³¹P-NMR-Spektrums bei der tiefstmöglichen Temperatur von –30 °C^[17] führte zu einer Hochfeldverschiebung (Δδ = 14.7) und einer Verbreiterung des Signals. Daher

vermuten wir ein dynamisches Verhalten für **2** in Lösung, indem die unterschiedlichen Koordinationsformen der Mo₂P₂-Liganden schnell wechseln. ³¹P-Festkörper-NMR-Untersuchungen zum Nachweis der unterschiedlichen Natur der P-Atome in **2** und **4** sind in Arbeit.

Die Ergebnisse zeigen, dass der tetraedrische Mo₂P₂-Komplex **1** eine effiziente Ausgangsverbindung für Verknüpfungen in supramolekularen Aggregaten ist. Weiterhin scheint der Einfluss des Gegenions ausschlaggebend für die Bildung einer molekularen oder einer polymeren Struktur zu sein. So führen nicht koordinierende Gegenionen zu molekularen, koordinierende Gegenionen zu polymeren 1D-Struktureinheiten.

Experimentelles

2: Eine Lösung von Ag(CF₃SO₃) (25.7 mg, 0.1 mmol) in 25 mL CH₃CN wird bei 0 °C zu einer Lösung von **1** (99 mg, 0.2 mmol) in 15 mL CH₃CN gegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Tage bei –30 °C gelagert, wobei sich rote Kristalle von **2** (93 mg, 0.15 mmol, 75 %) bilden. Diese werden abfiltriert, mit 15 mL CH₃CN gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1992 (vs), 1938 (vs), 1919 (vs) cm⁻¹ (CO); ³¹P{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = –69.0 (s, ω_{1/2} = 100 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN, –30 °C): δ = –83.7 (s, ω_{1/2} = 200 Hz); Elementaranalyse (%): ber. für C₂₉H₂₀O₁₁P₄SAgF₃Mo₄ (1249.05): C 27.89, H 1.61; gef.: C 28.33, H 1.82.

4: Eine Lösung von AgNO₃ (34 mg, 0.2 mmol) in 25 mL CH₃CN wird bei 0 °C zu einer Lösung von **1** (99 mg, 0.2 mmol) in 15 mL CH₃CN gegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Tage bei –30 °C gelagert, wobei sich rote Kristalle von **4** (110 mg, 0.18 mmol, 90 %) bilden. Das Produkt wird abfiltriert, mit 15 mL CH₃CN gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2349 (w) (CN), 2018 (w), 1970 (s), 1919 (vs), 1863 (m), 1837 (w) (CO), 1384 (vs) cm⁻¹ (NO₃); Elementaranalyse (%): ber. für C₄₈H₃₉N₅O₁₈P₆Ag₂Mo₆ (4·3 CH₃CN; 1951.08): C 29.55, N 3.59, H 2.01; gef.: C 29.36, N 3.09, H 2.30.

5: Eine Lösung von CuBr (57 mg, 0.4 mmol) in 10 mL CH₃CN wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.2 mmol) in 10 mL CH₃CN gegeben, wobei sofort ein roter Niederschlag von **5** ausfällt. Weiteres Rühren (ca. 1 Stunde) bei Raumtemperatur führt zur vollständigen Bildung von **5** (112 mg, 0.174 mmol, 87 %), das filtriert, mit CH₃CN (3 × 25 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Einkristalle von **5** werden durch langsame Diffusion der Lösungen beider Ausgangsstoffe erhalten. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2008 (vs), 1962 (s), 1928 (vs), 1861 (s), 1834 (s) cm⁻¹ (CO); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₄H₁₀BrCuMo₂O₄P₂ (639.51): C 26.29, H 1.58; gef.: C 26.69, H 1.42.

Eingegangen am 18. September 2001 [Z17931]

- [1] Übersichten: a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375–1405; c) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484; d) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1933; e) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [2] Ausgewählte Übersichten: a) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1–9; b) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1621; c) M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid. State Chem.* **2000**, *152*, 3–20.
- [3] Übersichten: a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279; d) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1987**, *3*, 351–382; e) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–42; f) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [4] Bei der Umsetzung mit MeHg^+ wurde $[(\text{triphos})\text{CoP}_3\text{HgMe}]\text{PF}_6$ erhalten: M. Di Vaira, D. Rovai, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1990**, *20*, 2477–2481. Zur Nutzung des bifunktionellen Phosphinidenclusters $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH})]$ zur Bildung von 1D-Oligomeren: C. C. Borg-Breen, M. T. Bautista, C. K. Schauer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952–3962.
- [5] a) M. Di Vaira, M. P. Ehses, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2331–2336; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109–113.
- [6] M. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 229–230; im Falle des Ir-Komplexes wurde das kationische Produkt $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4^+$ erhalten: F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 554–555.
- [7] a) L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951–1956; b) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, C. K. Chu, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 977–982; c) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *Organometallics* **1993**, *12*, 888–894.
- [8] a) P. Sekar, M. Scheer, A. Voigt, R. Kirmse, *Organometallics* **1999**, *18*, 2833–2837; b) P. Sekar, S. Umbarkar, M. Scheer, A. Voigt, R. Kirmse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2585–2589.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [10] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 968–969.
- [11] J. Bai, M. Scheer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die Kristallstrukturanalysen von **2** und **4** wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer und die von **5** an einem Bruker-AXS/CCD-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-93^[18a] sowie der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[18b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. – **2**: $3 \text{ CH}_3\text{CN}$ (zwei CH_3CN -Moleküle sind an das Ag^1 -Zentrum koordiniert, ein weiteres im Kristallgitter eingebunden): $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{AgF}_3\text{Mo}_4\text{N}_3\text{O}_{11}\text{P}_4\text{S}$, $M_r = 1372.18$, Kristallgröße $0.20 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.160(2) \text{ \AA}$, $b = 13.597(3) \text{ \AA}$, $c = 15.584(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.63(3)^\circ$, $\beta = 98.53(3)^\circ$, $\gamma = 94.16(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 2290.3(8) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.990 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.740 \text{ mm}^{-1}$, 8286 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0299$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 6863 beobachtet mit $F_0 = 4\sigma(F_0)$, 575 Parameter, $R_1 = 0.0310$, $wR_2 = 0.0807$. – **4**: $3 \text{ CH}_3\text{CN}$ (alle CH_3CN -Moleküle sind im Kristallgitter eingebunden): $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{Ag}_2\text{Mo}_6\text{N}_5\text{O}_{18}\text{P}_6$, $M_r = 1951.04$, Kristallgröße $0.30 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13.895(3) \text{ \AA}$, $b = 15.702(3) \text{ \AA}$, $c = 15.772(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.19(3)^\circ$, $\beta = 94.23(3)^\circ$, $\gamma = 91.44(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 3124.4(11) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.074 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.000 \text{ mm}^{-1}$, 11347 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0240$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 10117 beobachtet mit $F_0 = 4\sigma(F_0)$, 769 Parameter, $R_1 = 0.0268$, $wR_2 = 0.0711$. – **5**: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrCuMo}_2\text{O}_4\text{P}_2$, $M_r = 639.49$, Kristallgröße $0.10 \times 0.04 \times 0.02 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 14.8302(16) \text{ \AA}$, $b = 8.0476(9) \text{ \AA}$, $c = 16.2654(18) \text{ \AA}$, $\beta = 111.414(2)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 1807.2(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.350 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.935 \text{ mm}^{-1}$, 4073 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0727$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$), davon 2844 beobachtet mit $F_0 = 4\sigma(F_0)$, 217 Parameter, $R_1 = 0.0325$, $wR_2 = 0.0669$. CCDC-170717–170719 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4604.
- [14] a) M. H. Douglas, B. Robert, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4073–4079; b) M. Munakata, S. Kitagawa, N. Ujimara, M. Nakamuka, M. Maekawa, H. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 826–832.
- [15] H. Negita, M. Hiura, Y. Kushi, M. Kuramoto, T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1247.
- [16] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1891–1898.
- [17] Unterhalb dieser Temperatur verringert sich die Löslichkeit von **2** drastisch, sodass die Aufnahme von ^1H -NMR Spektren nicht möglich war.
- [18] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-93*, University of Göttingen, **1993**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.

Carbonyltris(trifluormethyl)boran, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, ein ungewöhnliches Borcarbonyl**

Annegret Terheiden, Eduard Bernhardt,
Helge Willner* und Friedhelm Aubke*

Professor Hans Bürger zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung des Carbonylborans, $\text{H}_3\text{B}(\text{CO})$, durch Burg und Schlesinger^[1] im Jahr 1937 sind etwa zwanzig weitere Borcarbonyle beschrieben und zum Teil umfassend charakterisiert worden.^[2, 3] Diese bei Raumtemperatur isolierten Borcarbonyle werden hauptsächlich durch Addition von CO an Borane und Borsubhalogenide synthetisiert. Wir konnten ein neues einkerniges Borcarbonyl auf einem ungewöhnlichen Weg herstellen: Carbonyltris(trifluormethyl)boran, $(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CO})$ **1**.

Die Bildung von **1** wurde überraschend bei der Ermittlung der Stabilitätsgrenzen von Salzen des neuen Tetrakis(trifluormethyl)borat-Ions, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, beobachtet.^[4] Bei Raumtemperatur zersetzt sich $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in konzentrierter Schwefelsäure (96 %) langsam unter Bildung einer flüchtigen Verbin-

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. A. Terheiden, Dr. E. Bernhardt
Anorganische Chemie
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. F. Aubke
Department of Chemistry
The University of British Columbia
Vancouver BC V6T1Z1 (Kanada)
Fax: (+1) 604-822-2847
E-mail: aubke@chem.ubc.ca

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt. F.A. dankt der Heinrich-Hertz-Stiftung für ein Stipendium.