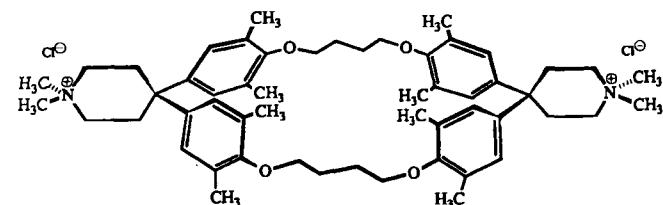


5'', 3'', 5'''-H_{ax}), 2.55-2.80 (m, 4 H; 3'', 5'', 3'''-, 5'''-H_{eq}), 2.85-3.15 (m, 8 H; ¹³NCH₂CH₃, 2'', 6'', 2'', 6'', 6'''-H_{ax}), 3.40-3.50 (m, 4 H; 2'', 6'', 2'', 6'''-H_{eq}), 3.55-3.75 (m, 8 H; 2-, 7-, 23-, 28-H), 4.10-4.55 (m, 8 H; CH₂NCH₂, Aryl-CH₂NH), 5.30-6.15 (m, 2 H; CO-CH₂-N⁺), 6.80-7.05 (m, 8 H; 11-, 13-, 17-, 21-, 32-, 34-, 38-, 42-H), 7.98 (br. s, 1 H; 5'-H), 8.68, 8.82, 9.26, 9.35 (4, 11', 2 H; N-H), 10.12 (s, 1 H; 2'-H). Das Spektrum von **1** bei 303 K ist das einer Mischung aus einer unbekannten Zahl von Konformeren, da die Rotationen um die drei Amidbindungen und die Sesselinversion [6a] der zwei protonierten Piperidiniumringe mit den äquatorialen *N*-Ethylgruppen auf der NMR-Zeitskala langsam ist. In Me₂SO bei T=418 K (200 MHz) sind die Rotationen um die Amidbindungen sowie die Ringinversionen schnell, und man erhält ein wesentlich einfacheres Spektrum.

- [12] Die Änderung der integralen Intensitäten der Signale von Substrat und Produkt wurde durch Vergleich mit der Intensität des Methylensignals von Triethylamin als innerem Standard bestimmt. Eine Pulslänge von 2 μ s sowie eine Wartezeit (pulse delay) von 3.6 s lieferte reproduzierbare Integrationsergebnisse.
- [13] Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung wurde mit einem Computerprogramm berechnet, das die experimentelle Abnahme der Intensität des Aldehydprotonensignals als Funktion der Zeit an die Exponentengleichung $y = a \cdot e^{-k_1 t} + b$ angleicht. Die Angleichung über alle Meßpunkte liefert $y = 14.83 \cdot e^{-0.749 \cdot t} + 0.65$ und somit $k = 0.75 \text{ h}^{-1}$. Nur mit den vier ersten Meßpunkten wird kein signifikanter b-Wert erhalten. Die experimentellen Daten lassen sich nicht an die Gleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung anpassen. Die Katalysecyclen pro Stunde („turn-over rate“) sind definiert als die Zahl der Moleküle des Substrats (Anfangskonzentration), die pro Stunde und pro Molekül Katalysator umgesetzt werden; siehe H. R. Mahler, E. H. Cordes: *Biological Chemistry*, 2. Aufl., Harper-Row, New York 1971, S. 277.
- [14] Eine detailliertere Analyse wird zeigen müssen, ob die beobachtete Sättigungskinetik mit einem 1:1- oder einem 1:2(Katalysator: Benzaldehyd)-Michaelis-Menten-Komplex in Einklang ist.
- [15] Zu einem makrocyclischen Effekt bei H/D-Austauschreaktionen siehe F. Vögtle, W. M. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 712; F. Vögtle, J. Franke, *ibid.* 97 (1985) 224 bzw. 24 (1985) 219.
- [16] Zur Bestimmung von k_{ob} des H/D-Austauschs bei Thiazolium-Derivaten siehe P. Haake, L. P. Bausher, W. B. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1113.
- [17] H. Stetter, *Angew. Chem.* 88 (1976) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 639.



1

thalin-Derivaten **2a-p** als Gastmolekülen. Die Hohlraumbindungsstelle von **1** weist eine hohe sterische Komplementarität für diese Gastmoleküle auf, die alle von ähnlicher Größe und Form sind, sich jedoch in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden. Die Gastverbindungen können in drei Kategorien eingeteilt werden: a) Naphthalin-Derivate mit zwei Donor-Substituenten (z. B. H₃C-, H₃CO-, HO-, H₂N-; **2a-e**); b) Naphthalin-Derivate mit zwei Acceptor-Substituenten (z. B. -CN, -COOR, -NO₂; **2l-p**); c) Naphthalin-Derivate mit einem Donor- und einem Acceptor-Substituenten (**2f-k**).

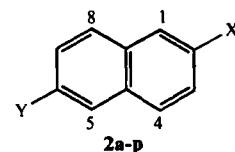


Tabelle 1. Assoziationskonstanten (K_a , Fehler: $\pm 10\%$), freie Komplexbildungsenthalpien ($-\Delta G$), maximale beobachtete ¹H-NMR-Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta_{max,obs}$) und berechnete Sättigungs-Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta_{sat}$) des zur Auswertung verwendeten Protons im Gastmolekül für die Komplexe von **1** mit den 2,6-disubstituierten Naphthalin-Derivaten **2a-p** in [D₄]Methanol, T=303 K.

	“Gast-proton“ (ausgewertet)	$\Delta\delta_{max,obs}$ [ppm]	$\Delta\delta_{sat}$ [ppm]	K_a [L · mol ⁻¹]	$-\Delta G$ [kcal · mol ⁻¹]
Donor-Donor-Gast:					
2a , X=Y=CH ₂ OH	1	0.48	1.80	20	1.80
2b , X=Y=OH	4	0.65	2.02	24	1.91
2c , X=Y=NH ₂	1	0.57	1.51	33	2.11
2d , X=Y=OCH ₃	1	0.75	1.57	47	2.32
2e , X=Y=CH ₃	1	1.02	1.79	67	2.53
Donor-Acceptor-Gast:					
2f , X=CH ₃ , Y=CHO	8	1.34	2.18	98	2.76
2g , X=NH ₂ , Y=NO ₂	4	1.43	2.28	102	2.78
2h , X=OCH ₃ , Y=NO ₂	8	1.53	2.23	109	2.82
2i , X=OCH ₃ , Y=CN	8	1.45	2.21	117	2.87
2j , X=OCH ₃ , Y=COOH	5	0.82	1.21	135	2.95
2k , X=OH, Y=CN	8	1.65	2.24	157	3.04
Acceptor-Acceptor-Gast:					
2l , X=Y=OAc	4	1.48	2.27	109	2.82
2m , X=Y=CO ₂ CH ₃	4	1.87	2.36	188	3.15
2n , X=Y=CO ₂ H	4	1.90	2.33	210	3.22
2o , X=Y=NO ₂	4	1.87	2.30	213	3.23
2p , X=Y=CN	1	2.11	2.47	277	3.39

¹H-NMR-Untersuchungen in [D₄]Methanol ([Wirt]₀=[Gast]₀=5.0 mmol · L⁻¹) ergaben, daß alle 2,6-disubstituierten Naphthalin-Derivate mit **1** hochstrukturierte 1:1-Komplexe ähnlicher Geometrie bilden und dabei eine pseudoaxiale Lage im Hohlraum von **1** bevorzugen^[5]. Abbildung 1 zeigt diese im zeitlichen Mittel bevorzugte Geometrie, die π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Gastmolekül und den Benzolringen des Wirtmoleküls ermöglichen.

Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen in Wirt-Gast-Komplexen in organischen Lösungsmitteln**

Von *Stephen B. Ferguson* und *François Diederich**

Das in den letzten Jahrzehnten beträchtliche Interesse an Elektron-Donor-Acceptor(EDA)-Wechselwirkungen in Molekülkomplexen^[1] wurde noch erhöht durch die Erkenntnis, daß diese schwachen intermolekularen Kräfte für die spezifische Komplexierung in biologischen Systemen mit verantwortlich sind^[2]. Elektrostatische, Polarisations- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen werden neben Dispersionskräften als wichtige Komponenten der Wechselwirkungsenergie in EDA-Komplexen angesehen^[1a]. Auf dem Gebiet der Wirt-Gast-Chemie, das sich mit der Nachahmung der Komplexierung in biologischen Systemen befaßt, wurde mehrfach der Beitrag von EDA-Wechselwirkungen zur Stabilität von Komplexen sowohl in Lösung als auch im festen Zustand diskutiert^[3]. Wir berichten nun über den ersten quantitativen Nachweis solcher Wechselwirkungen in synthetischen Wirt-Gast-Komplexen.

Wir bestimmten die Stärke der Komplexbildung des Makrocyclus **1**^[4] mit sechzehn 2,6-disubstituierten Naph-

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Stephen B. Ferguson

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles, CA 90024 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von Merck Sharp & Dohme, Rahway, NJ, gefördert. Wir danken Prof. K. N. Houk (Los Angeles) für wertvolle Diskussionsbeiträge.

licht^[6]. Dank des schnellen Komplexierungs-Dekomplexierungs-Gleichgewichts kann die Bindungsstärke in den Komplexen von **1** mit **2a–p** durch ¹H-NMR-Titrationen quantitativ bestimmt werden ($[D_4]$ Methanol, 500 MHz, $T=303$ K, Methysignal des Lösungsmittels als innerer Standard). Die Konzentrationen von Wirt- und Gastverbindung wurden so gewählt, daß der Komplexierungsgrad in einer Titration etwa zwischen 10 und 80% variiert wurde (z. B. $[2p]=1.1$ mmol·L⁻¹, $[1]=3.0\text{--}22$ mmol·L⁻¹). Die Assoziationskonstanten K_a der 1:1-Komplexe wurden aus den Titrationskurven durch nichtlineare Kurvenanpassung mit einem Computerprogramm erhalten^[7]. Tabelle 1 enthält die beobachtete maximale Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta_{\max, \text{obs}}$) des Protons im Gastmolekül, dessen Signal am besten über den gesamten Titrationsbereich verfolgt werden kann, die berechnete Verschiebungänderung für dieses Proton bei Sättigungskomplexierung ($\Delta\delta_{\text{sat}}$), die K_a -Werte und die freie Komplexbildungsenthalpie ΔG .

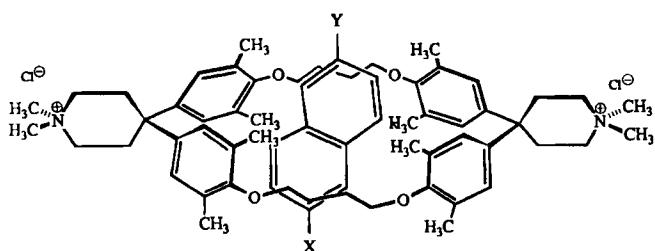


Abb. 1. Bevorzugte Geometrie der Komplexe von **1** mit den Gastmolekülen **2a–p**.

Die K_a -Werte von Tabelle 1 zeigen, daß die elektronenarmen Gastmoleküle **2l–p** stabilere Komplexe mit **1** bilden als die elektronenreichen **2a–e** und daß die Stabilität der Komplexe von **1** mit **2f–k** dazwischen liegt. Die Unterschiede in ΔG (bis zu 1.59 kcal·mol⁻¹) erklären wir mit einem wesentlichen Beitrag intermolekularer EDA-Wechselwirkungen zur Stabilität der Komplexe. Wir betrachten **1** mit den vier trialkylsubstituierten Anisol-Einheiten als einen Donor-Wirt, der aufgrund von EDA-Wechselwirkungen mit den Acceptor-Gastmolekülen **2l–p** die stabilsten Komplexe bildet. Diese Wechselwirkungen beeinflussen auch die Geometrie der Komplexe: Die Analyse der $\Delta\delta_{\max, \text{obs}}$ -Werte für die Donor-Acceptor-substituierten Naphthalin-Derivate **2f–k** zeigt, daß im zeitlichen Mittel die Naphthalinhälfte mit dem Acceptor-Substituenten tiefer in den Hohlraum hineinragt als die Hälfte mit dem Donor-Substituenten. Einen Beweis dafür, daß die Komplexierung nicht durch entropisch begünstigte Desolvatisierung sondern durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Bindungspartnern zustande kommt, liefert die Temperaturabhängigkeit der Bildungsenergie: Für den Komplex **1**·**2p** in $[D_4]$ Methanol ergaben sich der entropische und der enthalpische Beitrag zu ΔG als $\Delta H = -7.6$ kcal·mol⁻¹ bzw. $\Delta S_{303\text{ K}} = -14.1$ cal·mol⁻¹·K⁻¹.

Die Annahme, daß die in $[D_4]$ Methanol beobachteten Unterschiede der Komplexstabilität auf EDA-Wechselwirkungen und nicht auf Solvationseffekte des polar-protischen Lösungsmittels zurückzuführen sind, wird durch Untersuchungen in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid gestützt. Bei allgemein schwächerer Komplexierung in diesem Lösungsmittel finden wir dieselbe Abstufung der Komplexstabilität wie in $[D_4]$ Methanol. Über die bei $[Wirt]_0 = 20$ mmol·L⁻¹ und $[Gast]_0 = 5.0$ mmol·L⁻¹ beobachteten Verschiebungänderungen und die in $[D_4]$ Methanol erhaltenen Sätti-

gungs-Hochfeldverschiebungen lassen sich die Assoziationskonstanten der Komplexe in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid abschätzen^[8,9]. Beispiele für K_a -Werte in $[D_6]Me_2SO$ ($T=303$ K) sind: 1.6 für **1**·**2d** ($-\Delta G \approx 0.28$ kcal·mol⁻¹), 6.4 für **1**·**2k** und 11.5 L·mol⁻¹ für **1**·**2p** ($-\Delta G \approx 1.47$ kcal·mol⁻¹).

Die elektronische Komplementarität zwischen Wirt- und Gastmolekül ist für die Komplexierung substituierter aromatischer Gastmoleküle in wässriger Lösung nicht von so großer Bedeutung. In D_2O/CD_3OD (60:40) ($[Wirt]_0 = [Gast]_0 = 5$ mmol·L⁻¹; $T=303$ K) werden alle Naphthalin-Derivate durch **1** stark komplexiert: Die Verschiebungänderungen ähneln den für $[D_4]$ Methanol berechneten $\Delta\delta_{\text{sat}}$ -Werten^[10]. In wässriger Lösung ist nicht die anziehende EDA-Wechselwirkung sondern die entropisch begünstigte Desolvatisierung („hydrophober Effekt“) die wichtigste treibende Kraft für die Komplexbildung^[11].

Unsere Befunde zeigen, daß die elektronische Komplementarität zwischen Wirt- und Gastmolekül von spezieller Bedeutung für die Komplexierung aromatischer Gastmoleküle in organischen Lösungsmitteln ist^[12], und beweisen, daß EDA-Wechselwirkungen eine wichtige Triebkraft zur Bildung von Wirt-Gast-Komplexen sein können. Die besondere Stabilität der Komplexe **1**·**2l**–**1**·**2p** ist vor allem eine Folge von zusätzlichen elektrostatischen und Polarisations-Wechselwirkungen zwischen den Bindungspartnern. Charge-Transfer-Wechselwirkungen spielen für die Stabilisierung unserer Komplexe keine Rolle. Wir beobachten auch keine Charge-Transfer-Banden im Elektronenspektrum^[13, 14]. Mit neuen Wirtmolekülen (wesentlich stärkere Donor-Eigenschaften als **1** oder starke Acceptor-Eigenschaften) erwarten wir noch beträchtlich größere Unterschiede in der Bindung von Naphthalin-Derivaten mit großer oder kleiner elektronischer Komplementarität^[15]. Es wird dabei von Interesse sein, ob Charge-Transfer-Wechselwirkungen in diesen Komplexen zu beobachten sind, und ob als Folge partieller Elektronen-Delokalisierung im Grundzustand diese Komplexe zusätzlich stabilisiert sind.

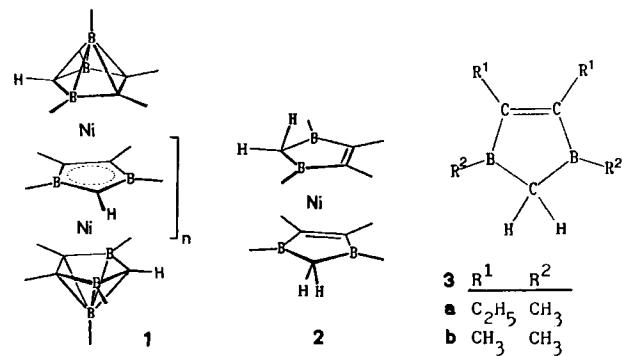
Eingegangen am 29. August,
veränderte Fassung am 29. September 1986 [Z 1912]

- [1] a) K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 294 (dieser Aufsatz erläutert umfassend die Komponentenanalyse zur Beschreibung von EDA-Wechselwirkungen in Komplexen); b) M. W. Hanna, J. L. Lippert in R. Foster (Hrsg.): *Molecular Complexes*, Vol. 1, Elck Science, London 1973, S. 1–48; c) H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3813, zit. Lit.
- [2] Zur Diskussion von EDA-Wechselwirkungen in biologischen Systemen siehe: a) B. Pullman, A. Pullman: *Quantum Biochemistry*, Wiley Interscience, New York 1963; b) R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London 1969, Kap. 12, S. 335–373.
- [3] a) J. Cram in J. B. Jones, C. J. Sih, D. Perlman (Hrsg.): *Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry* (A. Weissberger (Hrsg.): *Techniques in Chemistry*, Vol. 10, Part II), Wiley, New York 1976, S. 815–873; b) H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. N. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 607; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *ibid.* 1986, 253; c) J. Rebek, Jr., D. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6738.
- [4] F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3588.
- [5] Zur ausführlichen Analyse der ¹H-NMR-Verschiebungänderungen, die die im zeitlichen Mittel bevorzugte pseudoaxiale Lage des Gastmoleküls in Komplexen von 2,6-disubstituierten Naphthalin-Derivaten und Wirtskomponenten mit zwei Diphenylmethan-Einheiten stützen, siehe [4] und F. Diederich, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8037; siehe auch K. Odashima, A. Itai, Y. Itaya, Y. Arata, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4347. Die Analyse zeigt, daß in den Komplexen mit symmetrischen Gastkomponenten jeder Ring der Naphthalineinheit im zeitlichen Mittel gleich tief im Hohlraum von **1** eingelagert ist, während bei den Donor-Acceptor-substituierten der Naphthalin-Einheit mit dem Acceptor-Substituenten im zeitlichen Mittel tiefer in den Hohlraum eingelagert ist als der mit dem Donor-Substituenten.

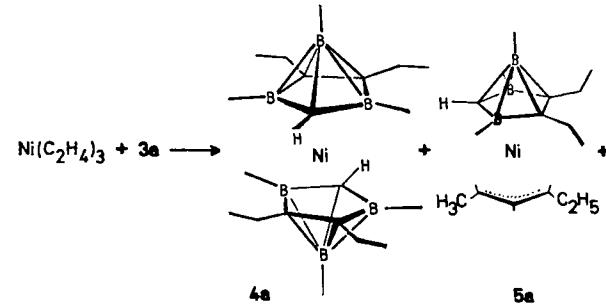
- [6] Die Röntgen-Strukturanalyse des Benzol-Komplexes eines sehr ähnlichen Wirts unterstützt ebenfalls die Annahme von π - π -Wechselwirkungen in den Komplexen von 1: C. Krieger, F. Diederich, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3620.
- [7] Zur Bestimmung der beiden Parameter $1/K_a$ und $\Delta\delta_{\text{sh}}$ wird $\Delta\delta_{\text{obs}}$ als Funktion der Gesamtkonzentration des Wirts durch eine nichtlineare Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet: siehe H. J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908.
- [8] Die Verwendung der in Methanol erhaltenen $\Delta\delta_{\text{sh}}$ -Werte zur Abschätzung von K_a des gleichen Wirt-Gast-Komplexes in $[\text{D}_6\text{Me}_2\text{SO}]$ ist berechtigt, da die Komplexgeometrie in beiden Lösungsmitteln laut NMR-Spektrum praktisch identisch ist. Für Komplexe mit gleicher Geometrie können sehr ähnliche $\Delta\delta_{\text{sh}}$ -Werte angenommen werden; siehe auch F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2273 (dort zeigt die detaillierte Analyse, daß der Fehler in den ΔG -Werten etwa 10% ist).
- [9] Mit neun Komplexen wurden in $[\text{D}_6\text{Me}_2\text{SO}]$ dieselben Abstufungen der Komplexstabilität wie in $[\text{D}_4\text{MeOH}]$ gefunden.
- [10] Die stöchiometrische Komplexierung in reinem Wasser konnte wegen der niedrigen kritischen Micellarkonzentration von 1 ($<0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, siehe [4]) nicht untersucht werden. Die in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ (60/40) beobachtete Sättigungskomplexierung erlaubt es nicht, die Assoziationskonstante wie in [8] beschrieben abzuschätzen.
- [11] Dieser Befund ist in Einklang mit den Ergebnissen unserer bisherigen Untersuchungen in wässriger Lösung: F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8024.
- [12] Selbstverständlich muß die sterische Komplementarität zwischen Wirt- und Gastmolekül sehr groß sein, wenn schwache, stark abstandsabhängige, intermolekulare Wechselwirkungen die Hauptkomponente der Bindungskraft sein sollen. Die Bedeutung der sterischen Komplementarität für die Komplexierung von Neutralmolekülen in organischen Lösungsmitteln wurde mit unsubstituierten Arenen unterschiedlicher Größe gezeigt: [8].
- [13] Im Elektronenspektrum von 1-2p in Methanol ($[\text{Wirt}]_0 = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Gast}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) zeigen kleine bathochrome Verschiebungen (2-4 nm), Hypochromität und Verbreiterung der längstwelligen Banden des Dinitrils ($\lambda_{\text{max}} = 328$ und 342 nm), die nicht durch Absorptionen des Wirts verdeckt sind, transanulare Wechselwirkungen an.
- [14] Beiträge von sterischen und Polarisations-Wechselwirkungen zwischen dem Wirtmolekül und den polaren Substituenten des Gastmoleküls sowie Beiträge der unterschiedlichen Solvatisierung der verschiedenen polaren Gruppen der Gastkomponenten zu den Unterschieden in der Komplexierung können nicht völlig ausgeschlossen werden. Um sie gering zu halten, haben wir 2,6-disubstituierte Naphthalin-Derivate als Gastkomponenten gewählt, da hier die Substituenten mehr außerhalb des Hohlraums von 1 lokalisiert sind.
- [15] Mittlerweile haben wir das Bis(*N*-acetyl

iperidin)-Derivat eines Wirts hergestellt, der sich von 1 ableitet, jedoch acht Methoxygruppen anstelle der Methylgruppen an den Diphenylmethan-Einheiten trägt. Vorläufige Untersuchungen in $[\text{D}_4\text{MeOH}]$ ergaben ein fast volliges Ausbleiben der Komplexierung von 2d, jedoch eine beträchtliche Komplexierung von 2p: P. Inocencio, F. Diederich, unveröffentlicht.

und Charakterisierung von paramagnetischem **4a** als erstem zu den Metallocen analogen Bis(tricarbahexaboranyl)metall-Komplex.



Setzt man **3a** im Überschuß mit Tris(ethen)nickel^[4a] (aus Nickel/Toluol-Cokondensat und Ethen^[4b]) bei tiefen Temperaturen in Toluol um, so entsteht kristallines **4a** in 12.5% Ausbeute. Daneben kann der Tricarbahexaboranyl(allyl)nickel-Komplex **5a**^[5a] destillativ isoliert werden. Da sich dieser 18e-Komplex unter den Reaktionsbedingungen nicht in **4a** umwandelt, muß **4a** aus einer anderen Vorstufe der Umsetzung von **3a** mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ gebildet werden. Wir nehmen an, daß der Ersatz von zwei Ethen-Liganden in $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ durch **3a** zu einem labilen 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl(ethen)hydridonickel-Komplex führt^[5b]. Durch Aufnahme einer H_3CB -Gruppe aus **3a** kann dann ein reaktiver Ethen(hydrido)- η^5 -tricarbahexaboranylnickel-Komplex als Edukt für **4a** entstehen.



Bis(η^5 -2,3,5-tricarbahexaboranyl)nickel, ein Nickelocen-Analogon**

Von Joachim Zwecker, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Die Oligodecker-Komplexe 1 ($n = 1-8$) mit terminalen 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden entstehen in noch unklärer Weise aus den Bis(2,3-dihydro-1,3,4,5-tetraalkyl-1,3-diborol)nickel-Sandwichverbindungen 2^[1]. Entscheidend für die Carbaboranylbildung und die Stapelreaktion ist die reaktive axiale CH-Bindung an dem in 2 pentakoordinierten C2-Atom der Liganden **3a,b**^[2]. Bis(η^5 -2,3,5-tricarbahexaboranyl)nickel **4**, der Grundkörper der Verbindungsklasse 1 für $n=0$, wird bei der Umwandlung von 2 nicht beobachtet^[3]. Wir berichten nun über die Synthese

Die für **4a** vorgeschlagene Struktur ist in Einklang mit den analytischen sowie massenspektrometrischen Daten und wird durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[6]: Im Kristall befindet sich das Ni-Atom in einem Inversionszentrum, so daß das Molekül zentrosymmetrisch ist. Die Struktur des Carbaboranyl-Liganden unterscheidet sich nicht von der im Tripeldecker 1, $n = 1$ ^[1]. Die Ni-C- und Ni-B-Abstände ähneln den für Nickelocen^[7] bzw. das Bis(dicarbollid)nickel-Dianion^[8] gefundenen. Der Abstand des Nickelatoms von der Ringebene beträgt 1.77 Å (maximale Abweichung der Ringatome von der Ebene ± 0.03 Å).

Sowohl das cyclovoltammetrisch ermittelte elektrochemische Verhalten von **4a** (Abb. 2a) als auch das ESR-Spektrum des 19e-Kations **4⁺** (Abb. 2b) zeigen die Verwandtschaft von **4a** mit Nickelocen. Magnetische Messungen an **4a** im Bereich von 120-300 K ergeben ein Curie-Weiss-Verhalten und ein μ_{eff} von $3.06 \pm 0.2 \mu_B$ ^[11]. Für Nickelocen ist $\mu_{\text{eff}} = 2.89 \pm 0.15 \mu_B$ ^[12]. **4a** liegt somit ebenfalls

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. J. Zwecker, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] η^5 -Carbaboranylmetallkomplexe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. - 1. Mitteilung: [1].