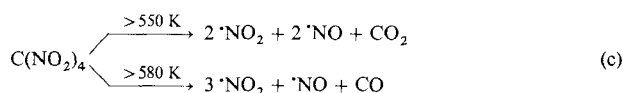


Hierbei scheiden sich im Reaktionsrohr außerhalb der Ofenzone gelbe Kristalle ab, die durch ihren Schmelzpunkt von $58^\circ\text{C}^{[8a, b]}$ und durch ihr $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$, $\delta = 2.66$ (s)) $^{[8a, c]}$ als Dimethylnitramin identifiziert werden.

$\text{C}(\text{NO}_2)_4$ gehört somit zu den wenigen Verbindungen, die wie Azodicarbonitril ($\rightarrow \text{N}_2 + \text{NC-CN}^{[9a]}$), Methylazid ($\rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{HCN}^{[2a]}$) oder Tetracyan-*para*-benzochinon ($\rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{NC-C}\equiv\text{C-CN}^{[9b]}$) beim Erhitzen vollständig in thermodynamisch günstige, gasförmige Bestandteile zerfallen [Gl. (c)]. Die hierbei freiwerdende Reaktionsenergie und die gleichzeitige Volumenvermehrung raten daher zu dessen vorsichtiger Handhabung $^{[1b, c]}$.



Die unter den hier gewählten Bedingungen $^{[5]}$ gefahrlos möglichen thermischen Zersetzungen organischer Nitroverbindungen RNO_2 und RONO liefern interessante Informationen, so über die chemische Aktivierung $^{[10]}$ (vgl. $^{[3a]}$) des bei Thermolyse von Allylnitrit unter NO -Abspaltung gebildeten Propanals, welches bereits 400 K unter seiner Decarbonylierungstemperatur weiter in $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO}$ zerfällt. Die Untersuchungen werden deshalb an anderen Methan-Derivaten wie $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ oder $\text{H}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ fortgeführt $^{[8a, 11]}$.

Eingegangen am 30. Januar 1992 [Z 5157]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{C}(\text{NO}_2)_4$, 509-14-8; $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, 7408-95-9; $\text{CO}(\text{NO}_2)_2$, 141556-29-8; NO_2 , 10102-44-0; NO , 10102-43-9; CO_2 , 124-38-9; CO , 630-08-0.

- [1] a) Vgl. z.B. O. V. Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. Schwarz, A. Segnitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* 1952–7, Bd. X/1 (Stickstoff-Verbindungen I, Teil 1), Thieme, Stuttgart, 1971, S. 9f; b) In den Chemical-Abstracts-Registern 1967–1991 sind hierzu insgesamt 54 Zitate angegeben; c) Vgl. beispielsweise M. I. Trtanj, z.B. Maksimovic, A. A. Vlakov, V. N. Djakovic, *J. Hazard. Mater.* **1988**, 19, 161, zit. Lit.
- [2] J. M. Sullivan und A. E. Axworthy (*J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3366) haben im Heliumstrom in einem Durchflußreaktor für $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ einen unimolekularen Zerfall erster Ordnung, $k_1 = 10^{17.53} \exp(-40.875/RT) \text{ s}^{-1}$, bestimmt und wegen des hohen Arrhenius-Faktors und der Aktivierungsenergie von $41 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Dissoziation $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C-NO}_2 \rightarrow (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}^\cdot + \text{NO}_2$ vorgeschlagen.
- [3] a) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 504; b) H. Bock, B. Berkner, B. Hierholzer, D. Jaculi, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, im Druck; c) H. Bock, G. Tschmutowa, H.-P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1068; d) H. Bock, B. Solouki, H.-W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1984**, 24, 4425; e) Überblick: H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **1988**, 173, 31.
- [4] a) N. I. Sadova, N. I. Popik, L. V. Vil'kov, *J. Mol. Struct.* **1976**, 31, 399. b) Die AM1-Rechnungen liefern als Eigenwerte $-e^{AM1} [\text{eV}]$ für die Radikalkationen-Zustände mit folgenden überwiegenden Anteilen: $n_0 \approx 13.5$ (9e, 9a, 9b) und ≈ 14.3 (8a, 7e, 7a), $\sigma_{\text{CNO}} \approx 13.6$ (8b, 8e) und ≈ 15.2 (7a) sowie $\pi_{\text{NO}} \approx 19.8$ (6e, 6a, 6b) und ≈ 20.9 (5e, 5b, 5a). c) Weitere AM1-Ergebnisse: $\Delta H_f^\circ = 402 \text{ kJ mol}^{-1}$; $d_{\text{CN}} = 157 \text{ pm}$, $d_{\text{NO}} = 120 \text{ pm}$, $\text{NCN } 109^\circ$, $\text{CNO} = 118^\circ$, $\text{ONO} = 124^\circ$; $q_{\text{C}} = +0.02$, $q_{\text{N}} = +0.46$, $q_{\text{O}} = -0.24$ und -0.23 .
- [5] Die Pyrolysen wurden in zwei Versuchsanordnungen [3 d] durchgeführt: a) Zersetzung in der Kurzwegpyrolyse-Apparatur des Hochleistungs-PE-Spektrometers Leybold Heraeus UPG 200 (H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 432), bei welcher der Abstand Ofenende-Meßzone nur etwa 2 cm beträgt. Das zusätzlich durch Elektronenstoß beheizte Molybdänrohr ist locker mit feiner Quarzwolle gefüllt. b) Externe Pyrolyse in einem Röhrenofen-beheizten Reaktionsrohr aus Quarz, welches mit dem Spektrometer durch einen Schliff NS 14.5 verbunden und ebenfalls locker mit Quarz- oder Silberwolle oder Kohle (Strem Activated Carbon 06-0050) zwischen Quarzwolllenpropfen gefüllt ist. Die Kohlefüllung wird in der Apparatur vor den Umsetzungen jeweils 3 h durch Überleiten von H_2 bei 870 K aktiviert. Alle PE-Spektren sind mit den nadelartigen $^2\text{P}_{3/2}$ -Ionisationsbanden von Xe (12.13 eV [6]) und Ar (15.76 eV [6]) geeicht.

- [6] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halstead Press, New York, 1981.
- [7] a) Die AM 1-Abschätzung der Aktivierungsenthalpie erfolgte unter folgenden Näherungsannahmen: Unter Geometrieoptimierung des Restmoleküls wird eine σ_{CN} -Bindung in 5 pm-Schritten verlängert und hierbei auf eine CI-Verfeinerung verzichtet. b) Für sieben thermische Fragmentierungen verschiedenartiger Moleküle unter gleichen Bedingungen ergibt sich zwischen den experimentell ermittelten Zersetzungstemperaturen T_{zerfall} und den berechneten Aktivierungsenergien ΔH° die lineare Regression $\Delta H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}] = 387 + 0.797 T_{\text{zerfall}} [\text{K}]$ (O. M. Nefedov, V. A. Korolev, L. Zanathy, b. Solouki, H. Bock, *Mendeleev Commun.* **1992**, im Druck; $\sigma = 0.948$). Einsetzen von $T_{\text{zerfall}} = 550 \text{ K}$ würde übereinstimmend $\Delta H^\circ \approx 44 \text{ kJ mol}^{-1}$ liefern. c) Weitere AM 1-Resultate: $d_{\text{NO}} = 121 \text{ pm}$, Ladungsverteilung: $\text{C}(-0.02)\text{-N}(+0.51)\text{-O}(-0.25)$. d) Zur Abschätzung der Isomerisierungsbarriere wird der Winkel CNO einer Nitrogruppe ausgehend von 118° [4 c] in 6° -Schritten verkleinert und jeweils eine vollständige Geometrieoptimierung durchgeführt: bei $\text{CNO} = 102^\circ$ hat sich die CN-Bindungslänge erst um $\Delta d_{\text{CN}} \approx 30 \text{ pm}$ verlängert; die Bildungsenthalpie-Differenz beträgt jedoch bereits $\Delta \Delta H_f^\circ = +506 \text{ kJ mol}^{-1}$. Möglicherweise wird die Isomerisierung zusätzlich sterisch behindert. e) Weitere AM1-Resultate (vgl. Schema 2): $d_{\text{NO}} = 121 \text{ pm}$, Ladungsverteilung in $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C} = \text{O}$: $\text{O}(-0.11) = \text{C}(+0.30)\text{-N}(+0.43)\text{-O}(-0.27)$.
- [8] a) L. Zanathy, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. D. Emmons, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4387; $F_p = 58-58^\circ\text{C}$; c) A. H. Lamber-ton, O. Sutherland, J. E. Thorpe, H. M. Yusuf, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 6.
- [9] a) H. Bock, R. Dammel, P. Lorenzak, C. Wentrup, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 59; b) H. Bock, R. Baur, K. Oswald, unveröffentlicht; vgl. Dissertation, R. Baur, Universität Frankfurt, 1991.
- [10] Vgl. W. S. Chin, C. Y. Mok, H. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2053; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, 57, 213.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (24. Mai 1992): Die Thermolyse von Tetranitromethan ist mit nahezu gleichem Ergebnis auch von L. K. Koo, W. S. Chin, C. Y. Mok, H. H. Huang durchgeführt worden (C. Y. Mok, persönliche Mitteilung; vgl. *Bull. Singapore Nat. Inst. Chem.* **1990**, 18, 121). Über ein Zwischenprodukt der Nitrierung von Naphthalin mit Tetranitromethan wurde jüngst berichtet: L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 566.

Mehrzählige makrocyclische Lewis-Säuren: Freisetzung von „[12]-Mercuracarborand-4“ aus seinem Iodid-Komplex und die Struktur des Dihydrats seines Tetrakis(tetrahydrofuran)-Komplexes**

Von Xiaoguang Yang, Stephen E. Johnson, Saeed I. Khan und M. Frederick Hawthorne*

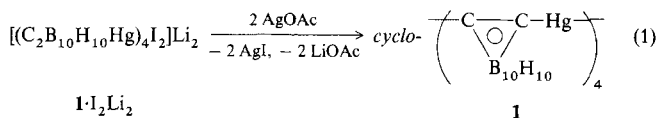
Einfache Lewis-Säuren werden zur Unterstützung einer Vielzahl von C-C-Verknüpfungsreaktionen eingesetzt $^{[1]}$. „Mehrzählige“ Lewis-Säuren, d.h. solche mit mehreren elektrophilen Zentren, bieten zusätzlich die Möglichkeit einer spezifischen Substratbindung, und können dadurch mit hoher Chemo- und Stereoselektivität katalytisch wirksam werden. Die Komplexierung von Anionen durch multifunktionelle elektrophile Wirte ist darüber hinaus für die molekulare Erkennung, die Enzymmodellierung, die homogene Katalyse sowie für Ionentransportvorgänge von großer Bedeutung $^{[2]}$. In den letzten zwanzig Jahren wurde die Komplexierung elektrophiler Gäste intensiv untersucht $^{[3]}$, während die Komplexierung von Anionen sich weitgehend auf die Verwendung makrocyclischer Ammoniumsalze als Wirtmoleküle $^{[4]}$ für einfache Anionen beschränkte. Erst seit kurzem ist bekannt, daß auch mehrzählige Lewis-Säuren als Wirtmoleküle fungieren können $^{[5-8]}$. Wir berichteten kürzlich über die Chlorid- und Iodid-Komplexe der neuartigen makrocyclischen, mehrzähligen Lewis-Säure „[12]-Mercur-

[*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, Dr. X. Yang, Dr. S. E. Johnson, Dr. S. I. Khan
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

racarborand-4“ **1**^[9]. Hier beschreiben wir nun die Freisetzung und die Reaktivität dieses Wirtmoleküls, sowie die Struktur des Dihydrats seines Tetrakis(tetrahydrofuran)-Komplexes.

1 konnte in 80 % Ausbeute durch Umsetzung von **1** · I₂Li₂ mit zwei Äquivalenten AgOAc in Ethanol bei Raumtemperatur hergestellt werden [Gl. (1)]. Die ¹H-, ¹³C- und



¹¹B-NMR-Spektren von **1** stimmten weitgehend mit denen der Halogenid-Komplexe von **1** überein^[9]. Resonanzsignale, die von der AcO[−]-Gruppe herrühren, wurden nicht mehr beobachtet. Alle spektroskopischen Daten deuteten darauf hin, daß die tetramere Struktur von **1** auch nach der Entfernung der Iodid-Ionen aus **1** · I₂Li₂ erhalten bleibt. Das ¹⁹⁹Hg-NMR-Spektrum von **1** zeigte ein breites, lösungsmittelabhängiges Signal. Dieses erschien bei δ = −1305 in THF und bei δ = −1205 in Aceton. Die Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der ¹⁹⁹Hg-NMR-Verschiebungen ist wohlbekannt und wird Koordinationsphänomenen zugeschrieben^[10]. Die chemischen Verschiebungen der Halogenid-Komplexe von **1** sind dagegen weder lösungsmittel- noch konzentrationsabhängig^[9]. Daraus läßt sich schließen, daß keine freien Koordinationsstellen für Lösungsmittelmoleküle mehr vorhanden sind und die Festkörperstruktur^[9] mit nichtlinear koordiniertem Quecksilber auch in Lösung vorliegt.

Für die Röntgenstrukturanalyse^[11] wurde ein aus THF und Hexan erhaltener Einkristall von **1** · (THF)₄ · 2H₂O gewählt. Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1 zu sehen. Das Gerüst von **1** besteht aus vier divalenten 1,2-

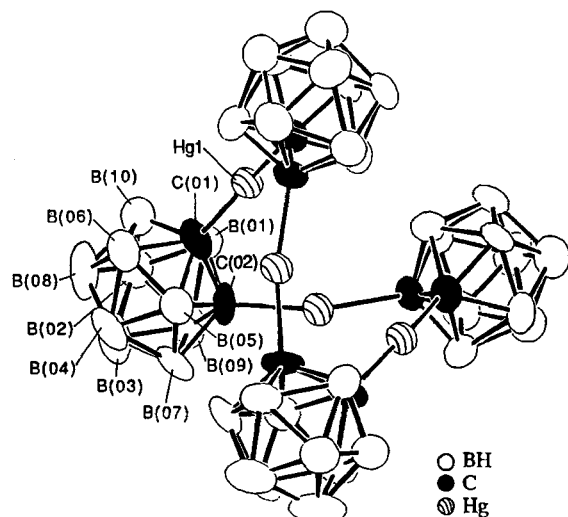
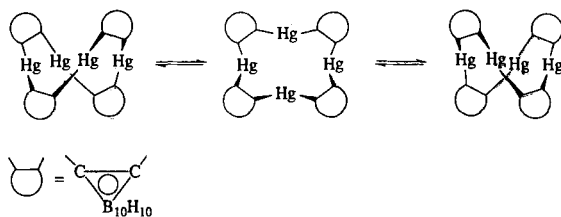


Abb. 1. Struktur des Gerüsts von **1** · (THF)₄ · 2H₂O im Kristall (ORTEP, Wasserstoffatome, Wasser- und THF-Moleküle der Übersichtlichkeit halber weglassen). Die beschrifteten Atome besetzen die x,y,z-Positionen der Elementarzelle, die Lagen der weiteren Atome ergeben sich aus der S₄-Symmetrie des Tetramers. Bindungslängen und -winkel siehe Text.

C₂B₁₀H₁₀-Käfigen, die jeweils über eine C-Ecke mit insgesamt vier Hg-Atomen zu einem cyclischen Tetramer verbunden sind. Der Komplex hat kristallographisch bedingte S₄-Symmetrie. Die vier Hg-Atome sind näherungsweise

schmetterlingsförmig angeordnet. Die beiden fehlgeordneten Wassermoleküle, die über die S₄-Symmetrie verknüpft sind, liegen innerhalb des Wirtmoleküls und zeigen keine signifikante Wechselwirkung mit dem Gerüst. Jedes der Hg-Atome in **1** verbindet die Kohlenstoffatome zweier Carboran-Ikosaeder. Die beiden Hg-C-Abstände sind gleich lang und betragen 2.09(2) Å. Die Hg-C-C-Winkel betragen 120.3(13)° und die C-Hg-C-Winkel 167.7(8)°. Die benachbarten Hg-Atome sind 3.654 Å voneinander entfernt. Der Hg-C-C-Hg-Diederwinkel ist mit 20(2)° deutlich größer als der entsprechende Winkel in **1** · ClLi (0.0°) und in **1** · I₂(AsPh₄)₂ (5.3(10)°). Die Hg-Koordination in **1** · (THF)₄ · 2H₂O ist annähernd linear und der Hg-Hg-Abstand ist kürzer als in den Halogenid-Komplexen von **1**, in denen auch eine stärker gewinkelte Anordnung der Hg-Atome und ihrer Liganden vorliegt^[9]. Die Größe der C-Hg-C-Winkel ähnelt denen in [(C₂B₁₀H₁₁)₂Hg] · (Et₂O)₂^[12] (180.0°) und [(C₆H₄Hg)₃]^[13] (durchschnittlich 178(2)°) mit jeweils linearer Hg-Koordination. Bemerkenswerterweise orientieren sich die Hg-Atome in **1** · (THF)₄ · 2H₂O von dem gebildeten Hohlraum weg, während sie sich in **1** · ClLi und **1** · I₂(AsPh₄)₂ zum gebildeten Hohlraum hin orientieren^[9]. Aufgrund dieser Flexibilität kann **1** Donor-Lösungsmittelmoleküle wie THF außerhalb des Käfigs mit den Lewis-sauren Hg-Atomen binden. Der C-Hg-O-Winkel zwischen Ringgerüst und den gebundenen THF-Molekülen beträgt jeweils 95.2(7)°, und alle THF-Moleküle weisen vom Zentrum des Hohlraums weg. Der Hg-O-Abstand ist mit 2.65(2) Å deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in anderen Ether- oder THF-Addukten von Diorganoquecksilber-Verbindungen. In [(C₂B₁₀H₁₁)₂Hg] · (OEt₂)₂^[12] beträgt der Hg-O-Abstand 3.050(3) Å und im DME-Addukt (DME = 1,2-Dimethoxyethan) eines makrocyclischen Hg-Hexafluorglutarats 2.776 bis 3.052 Å^[6e].

Das Verhalten von **1** in Lösung wurde ¹⁹⁹Hg-NMR-spektroskopisch in [D₆]Aceton bei 25 °C untersucht^[14]. Das beobachtete breite Signal wird vermutlich durch konformative Umwandlungen von solvatisierten Makrocyclen **1** hervorgerufen, die, wie in Schema 1 gezeigt, über eine Drehung der Carboran-Käfige erfolgen. Die stufenweise Zugabe von



Schema 1.

nBu₄Ni zu **1** in [D₆]Aceton führt, wie in Gleichung 2 zusammengefaßt, zu **1** · I[−] und **1** · I₂^{2−}, wie die Abfolge der ¹⁹⁹Hg-Spektren (Abb. 2) belegt.



Das Auftreten diskreter Signale ist ungewöhnlich und deutet darauf hin, daß der I[−]-Austausch zwischen **1**, **1** · I[−] und **1** · I₂^{2−} auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Im System 1,2-Phenylendiquecksilberdichlorid und HgCl₂ wird das ¹⁹⁹Hg-NMR-Resonanzsignal bei Zugabe von Chlorid-Ionen tieffeldverschoben und es wird lediglich ein einziges Signal beobachtet^[6a, 15], obwohl in Lösung vermutlich mehr

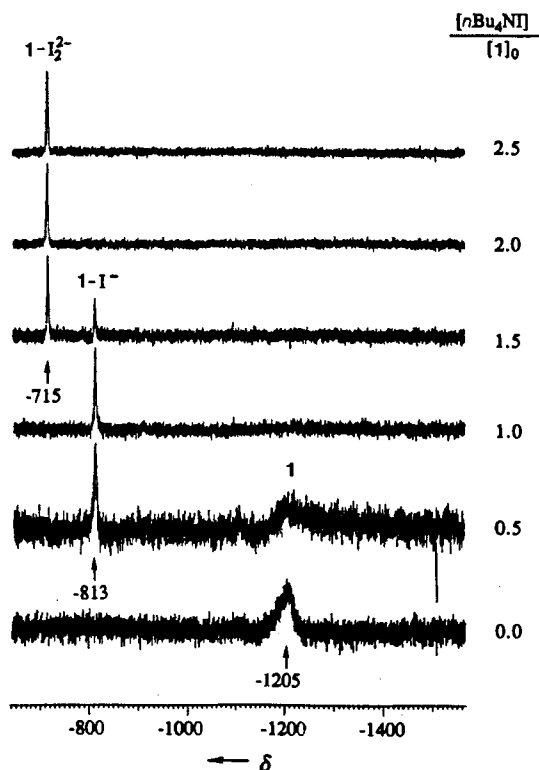


Abb. 2. ^{199}Hg -NMR-Spektren von reinem **1** (0.073 M) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei 25 °C und nach schrittweiser Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumiodid. Einzelheiten zu den Messungen siehe Experimentelles und Lit. [14].

als eine Spezies vorliegt. Werden mehr als zwei Äquivalente Tetra-*n*-butylammoniumiodid zur Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gegeben, so bleibt das Spektrum unverändert. Dies beweist, daß **1** nicht mehr als zwei Iodid-Ionen aufnehmen kann, was auch mit der Festkörperstruktur von $\mathbf{1} \cdot \text{I}_2^-$ [9b] übereinstimmt. Wir meinen deshalb, daß die Festkörperstruktur von $\mathbf{1} \cdot \text{I}_2^-$ auch in Lösung weitgehend erhalten bleibt. Die linearen Quecksilberverbindungen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und HgX_2 bilden dagegen mit MX ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Salze mit gemischten Cyanohalogenomercurat-Ionen, in welchen jedes Hg-Atom, zusätzlich zur linearen Koordination an CN^- bzw. X^- , von vier weiteren Halogenid-Ionen umgeben ist [16].

1 war nur aus $\mathbf{1} \cdot \text{I}_2\text{Li}_2$ oder $\mathbf{1} \cdot \text{ILi}$ durch Entfernung der Halogenid-Ionen mit AgOAc zugänglich. Bei der analogen Umsetzung der entsprechenden Chlorid- oder Bromid-Komplexe mit AgOAc ließen sich die Halogenid-Ionen nur unvollständig entfernen und die Ausbeute an **1** war gering. Bei längeren Reaktionszeiten werden die B-H-Bindungen durch Ag^+ oxidativ zerstört. Die Reaktion von $\mathbf{1} \cdot \text{I}_2\text{Li}_2$ oder $\mathbf{1} \cdot \text{ILi}$ mit AgNO_3 liefert einen Nitrat-Komplex von **1**. Wir vermuteten kürzlich [9a], daß die hohe Ausbeute an $\mathbf{1} \cdot \text{X}_n\text{Li}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 1$; $\text{X} = \text{I}$, $n = 1, 2$) auf einen Templateffekt zurückzuführen ist, wobei das Halogenid-Ion als Templat wirkt, da aus stereochemischen Gründen eine trimere Struktur gegenüber einer tetrameren Struktur bevorzugt ist. So wurde bei der Reaktion von *closo*- $[1,2\text{-Li}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ auch tatsächlich das cyclische Trimer $[(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Hg})_3]$, „[9]-Mercuracarborand-3“, erhalten. Dieser Komplex kann ebenfalls Halogenid-Ionen binden und wird derzeit näher untersucht.

Es wurde also erstmalig ein makrocyclisches Wirtmolekül mit vier Lewis-sauren Zentren synthetisiert und in Form des Dihydrats seines Tetrakis(tetrahydrofuran)-Komplexes strukturell charakterisiert. Die Fähigkeit dieses als Lewis-Säure agierenden Wirtmoleküls, Halogenid-Ionen und or-

ganische Nucleophile zu binden, läßt auf weitere Anwendungsmöglichkeiten hoffen.

Experimentelles

1 · I_2Li_2 (10 g, 6.1 mmol) in 50 mL Ethanol wurde bei Raumtemperatur mit AgOAc (2.14 g, 12.8 mmol) versetzt. Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag. Nach 5 min wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Dabei wurde **1** in 80% Ausbeute erhalten. $\mathbf{1} \cdot (\text{THF})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Umkristallisieren aus $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ /Hexan; $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$.

1: ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C): $\delta = 1.0\text{--}3.0$ (B-H); ^{13}C -NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C, entkoppelt): $\delta = 93$ (Carboran-C), Signale von Ether und Ethanol; ^{11}B -NMR (160 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ extern, entkoppelt): $\delta = 0.8, -6.0, -7.6, -9.6$; ^{199}Hg -NMR (89.6 MHz, 0.25 M Lösung in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C, 1.0 M Lösung PhHgCl in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ als externen Standard ($\delta = -1187$ [17] bezogen auf reines Me_2Hg , entkoppelt): $\delta = -1205$. IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2556$ (B-H).

Eingegangen am 27. Januar 1992 [Z 5152]

- [1] a) E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966; b) M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue, *ibid.* **1991**, *113*, 5903; c) D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 545; d) K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340.
- [2] a) M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472; b) M. T. P. Viet, V. Sharma, J. D. Wuest, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3026; c) V. Rotello, J. Hong, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9422; d) Lit. [4–9].
- [3] a) D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1177; b) F. Vögtle, E. Weber, *Host-Guest Complex Chemistry/Macrocycles* (Hrsg.: F. Vögtle, E. Weber), Springer, Berlin, **1985**; c) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligands*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [4] a) C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431; b) R. A. Bell, G. G. Christoph, F. R. Fronczek, R. E. March, *Science* **1975**, *190*, 151; c) F. Vögtle, H. Sieger, M. M. Müller in Lit. [3b], S. 319–373, zit. Lit.; d) B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 4125; e) W. B. Farnham, D. C. Roe, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, R. C. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7707; f) Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Ohno, T. Hirayama, Y. Hisaeda, H. Nishimura, J. Snyder, K. Steliou, *ibid.* **1991**, *113*, 8229.
- [5] a) M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294; b) M. Newcomb, M. T. Blanda, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4261; c) M. Newcomb, A. M. Madonik, M. T. Blanda, J. K. Judice, *Organometallics* **1987**, *6*, 145; d) K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *ibid.* **1989**, *8*, 2755; e) K. Jurkschat, A. Rühlemann, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C53; f) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5589.
- [6] a) J. D. Wuest, B. Zacharie, *Organometallics* **1985**, *4*, 410; b) A. L. Beauchamp, M. J. Olivier, J. D. Wuest, B. Zacharie, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 73; c) J. D. Wuest, B. Zacharie, *ibid.* **1985**, *107*, 6121; d) J. D. Wuest, B. Zacharie, *ibid.* **1987**, *109*, 4714; e) F. Nadeau, M. Simard, J. D. Wuest, *Organometallics* **1990**, *9*, 1311; f) J. P. Fackler, Jr., R. A. Kresinski, *ibid.* **1991**, *10*, 3392; g) V. B. Shur, I. A. Tikhonova, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, P. V. Petrovskii, S. Yu. Panov, G. G. Furin, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C29.
- [7] a) M. E. Jung, H. Xia, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 297; b) K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422.
- [8] a) H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1134; b) H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640; c) H. E. Katz, *ibid.* **1985**, *107*, 1420; d) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179; e) K. Narasaka, H. Sakurai, T. Kato, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **1990**, 1271; f) Y. Chujo, I. Tomita, T. Saegusa, *Macromolecules* **1990**, *23*, 687; g) [1c].
- [9] a) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507; b) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 380.
- [10] R. J. Goodfellow in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum, New York, **1987**, S. 563–589.
- [11] Kristallographische Daten für $\mathbf{1} \cdot (\text{THF})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{24}\text{H}_{76}\text{B}_{40}\text{Hg}_4\text{O}_6$, $M_r = 1697.64$, tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$, $a = 22.902(1)$, $c = 11.242(1)$ Å, $V = 5896.66$ Å³, $Z = 4$ ($1/4$ des Tetramers + THF + $1/2$ Wassermolekül pro asymmetrischer Einheit), $\rho_{\text{calc.}} = 1.91$ g cm⁻³, $T = 25^\circ\text{C}$, Absorptionskoeffizient $\mu = 104.17$ cm⁻¹. Datensammlung: Huber-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), bis zu $2\theta = 50^\circ$ im Bereich $0 \leq h \leq 28$, $0 \leq k \leq 28$, $0 \leq l \leq 15$, 2604 gemessene Reflexe, davon 1686 mit $I > 3\sigma(I)$, die zur Strukturanalyse herangezogen wurden. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur wurden durchgeführt; ein Transmissionsfaktor von 0.82–0.96 wurde berücksichtigt. Die Strukturlösung erfolgte über die Schweratom-Methode. Alle Atome, außer die

Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung ergab $R = 0.064$, und $R_w = 0.079$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$). Die letzte Fourier-Synthese ergab $\Delta\rho_{\max} = 4.22 \text{ \AA}^{-3}$ (in der Nähe des Hg-Atoms). Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56190, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] X. Yang, S. E. Johnson, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, unveröffentlicht.
 [13] D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1695.
 [14] Die ^{199}Hg -NMR-Spektren werden bei 25°C mit einem Bruker-500-Spektrometer bei 89.6 MHz und Breitbandentkopplung aufgenommen. Externer Standard: 1.0 M Lösung von PhHgCl in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (chemische Verschiebung $\delta = -1187$ relativ zu reinem Me_2Hg). Zum Iodid austausch wurde eine 0.073 M Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ verwendet.
 [15] P. D. Godfrey, M. L. Heffernan, D. F. Kerr, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 701.
 [16] a) G. Thiele, K. Brodersen, H. Frohning, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 180; b) F. H. Kruse, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 105.
 [17] M. A. Sen, N. K. Wilson, P. D. Ellis, J. D. Odom, *J. Magn. Reson.* **1975**, *19*, 323.

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von $[\text{CpCoW}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6]$ sowie Bemerkungen über gemeinsame Eigenschaften von CO und CpCo**

Von Malcom H. Chisholm*, Victor J. Johnston,
 Odile Eisenstein und William E. Streib

Die Isolobal-Analogie und der Grenzorbital(FMO)-Formalismus (FMO = Frontier Molecular Orbital) sind wertvolle Hilfsmittel, um Einblick in die Bindungsverhältnisse von metallorganischen Verbindungen zu erhalten und um Synthesestrategien für neue Moleküle zu entwickeln^[1]. Die kürzlich erschienene Arbeit über die Darstellung und Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Co}_2]$ ^[2] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) veranlaßte uns nun, über die Synthese und Charakterisierung der Titelverbindung **1** sowie über die interessante, aus der Isolobalbeziehung zwischen CO und CpCo resultierende Analogie zum CO-verbrückten Komplex **2**^[3] zu berichten.



In Hexan entsteht aus Jonas-Reagens $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ^[4] und $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{py})_2]$ ^[5] (py = Pyridin) bei 25°C der Komplex **1**, welcher in ca. 50% Ausbeute in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden kann. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** in C_6D_6 stehen in Einklang mit den Ergebnissen einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6]. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Das W_2O_6 -Grundgerüst von **1** entspricht im wesentlichen dem im Komplex **2**. Die Bindungsverhältnisse in **2** wurden mit Fenske-Hall-MO-Rechnungen^[7] untersucht und mit dem FMO-Formalismus analysiert, wobei eine Wechselwirkung der MOs des $(\text{HO})_2\text{W}(\mu\text{-OH})_2\text{W}(\text{OH})_2$ -Fragments mit den MOs von CO zugrunde gelegt wurde^[3b] (Abb. 2). Die

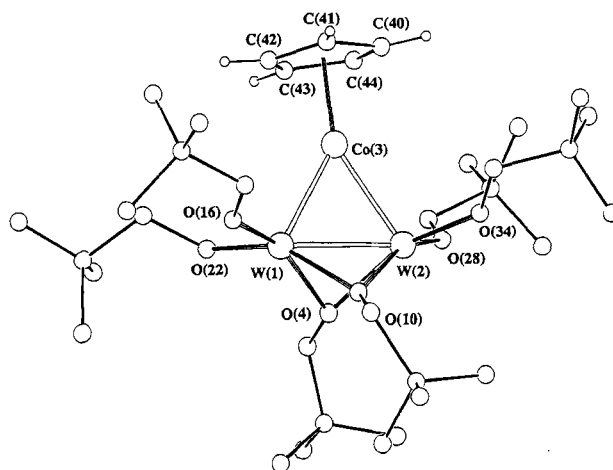


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [\AA]: W(1)-W(2) 2.504(2), Co-W(1) 2.281(4), Co-W(2) 2.340(4), W-O_{term.} 1.89(2), W-O_{verbr.} 2.06(2). Die beiden letzten Angaben sind Durchschnittswerte.

MOs von **1** wurden auf die gleiche Weise durch Kombination der MOs des $(\text{HO})_2\text{W}(\mu\text{-OH})_2\text{W}(\text{OH})_2$ -Fragments mit den MOs von CpCo konstruiert (Abb. 3)^[8]. Der wichtigste Un-

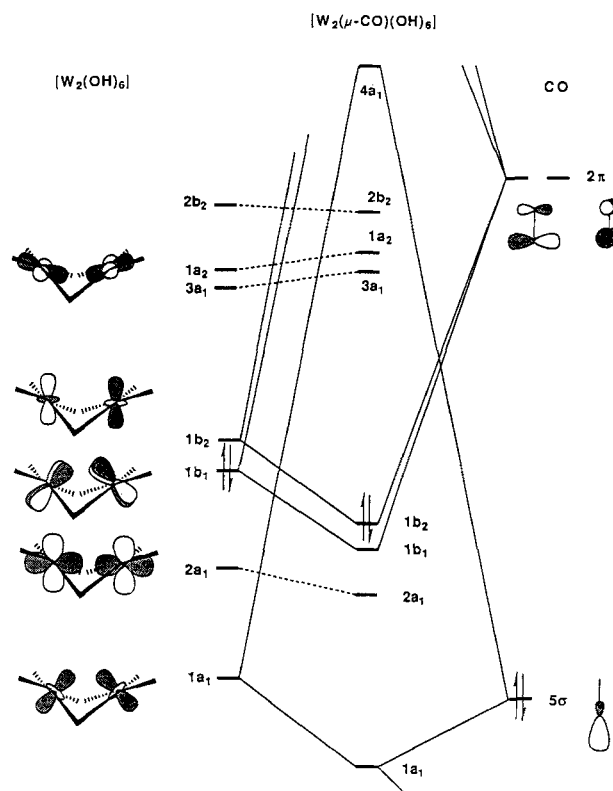


Abb. 2. MO-Diagramm des hypothetischen $[\text{W}_2(\mu\text{-CO})(\text{OH})_6]$ aus der Wechselwirkung der MOs des $(\text{HO})_2\text{W}(\mu\text{-OH})_2\text{W}(\text{OH})_2$ -Fragments (links) und CO (rechts). Das HOMO kann an dem eingezeichneten Elektronenpaar erkannt werden.

terschied zwischen den Bindungsverhältnissen von **1** und **2** ist im jeweiligen HOMO begründet: In **1** ist es ein nichtbindendes Co-(W-W)-MO, in **2** ein bindendes MO, das einer Metall-Kohlenstoff-Bindung ($\text{M-d}_\pi \rightarrow \text{CO-}\pi^*$) zugeordnet werden kann.

Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in **1** und **2** ist, wie in Schema 1 gezeigt, in der Isolobalbeziehung zwischen CO und CpCo begründet. Sowohl CO als auch CpCo haben

[*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. V. J. Johnston, Dr. W. E. Streib
 Department of Chemistry and Molecular Structure Center
 Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)

Dr. O. Eisenstein
 Laboratoire de Chimie Théorique, Bâtiment 490
 Centre de Paris-Sud, F-91450 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemical Division, gefördert. O. E. dankt dem Centre National de la Recherche Scientifique und der National Science Foundation für die Finanzierung ihres Aufenthalts an der Indiana University.