

Bindung (1 → 6)-verknüpfter Disaccharide durch einen monoklonalen Antikörper<sup>[14]</sup> bzw. durch ein Lektin<sup>[15]</sup> untersucht. Im Fall des monoklonalen Antikörpers wurde gefunden, daß das Saccharid, Methyl-*O*-β-D-galactopyranosyl-(1 → 6)-4-deoxy-4-fluor-β-D-galactopyranosid, in einer einzigen, gut definierten Konformation, die nicht zu den Hauptkonformationen des freien Disaccharids gehört, gebunden wird<sup>[14]</sup>. Im anderen Fall, der Bindung von β-Methylmelibiose (α-D-Gal-(1 → 6)-β-D-Glc-OMe) durch Ricin B<sup>[15]</sup>, wurde gefolgert, daß ein Hauptkonformer des freien Disaccharids bei der Bindung selektiert wird. Insgesamt scheint es, als ob die Erkennung flexibler Kohlenhydratepitope durch Rezeptorproteine nach sehr verschiedenen Mechanismen verlaufen kann, wobei es nicht notwendigerweise zur Selektion eines einzelnen Konformers kommen muß.

Eingegangen am 14. Juli,  
veränderte Fassung am 20. August 1993 [Z 6211]

- [1] a) F. A. Quijcho, *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **1988**, 135–148; b) R. U. Lemieux, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 347–374; c) D. R. Bundle, N. M. Young, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1992**, 2, 666–673; d) L. A. Lasky, *Science* **1992**, 258, 964–969.
- [2] a) G. M. Clore, A. M. Gronenborn, *J. Magn. Reson.* **1982**, 48, 402–417; b) *ibid.* **1983**, 53, 423–442.
- [3] a) N. Kochibe, K. Furukawa, *Biochemistry* **1980**, 19, 2841–2846; b) K. Yamashita, N. Kochibe, T. Ohkura, I. Ueda, A. Kobata, *J. Biol. Chem.* **1985**, 8, 4688–4693; c) H. Debray, J. Montreuil, *Carbohydr. Res.* **1989**, 185, 15–26; d) F. Fukumori, N. Takeuchi, T. Hagiwara, K. Ito, N. Kochibe, A. Kobata, Y. Nagata, *FEBS Lett.* **1989**, 250, 153–156; e) Y. Nagata, F. Fukumori, H. Sakai, T. Hagiwara, Y. Hiratsuka, N. Kochibe, A. Kobata, *Biochem. Biophys. Acta* **1991**, 1076, 187–190. f) AAA wurde von Boehringer Mannheim bezogen. Das Lektin bildet in wäßriger Lösung Dimere, deren Untereinheiten jeweils ein Molekulargewicht von 36 kD aufweisen. Es wurde entsprechend der Vorschrift in [3e] in Phosphatpuffer gelöst. H<sub>2</sub>O wurde durch wiederholtes Lyophilisieren und Wiederauflösen in D<sub>2</sub>O durch D<sub>2</sub>O ersetzt.
- [4] T. Peters, T. Weimar, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 237–242.
- [5] <sup>1</sup>H-NMR für freies **1** (Bruker-AMX-600-Spektrometer, 600 MHz, D<sub>2</sub>O, 303 K, δ(HDO): δ = 4.22; δ = 4.94 (d, J(1',2') = 3.9 Hz, H1'), 4.46 (d, J(1,2) = 8.6 Hz, H1), 4.14 (dq, J(4',5') < 1.0, J(5',6') = 6.6 Hz, H5'), 4.01 (dd, J(5,6-pro-S) = 2.0, J(6-pro-S,6-pro-R) = 12.0 Hz, H6-pro-S), 3.92 (dd, J(2,3') = 10.4, J(3',4') = 3.3 Hz, H3'), 3.82 (dd, H4'), 3.80 (dd, J(5,6-pro-R) = 5.7 Hz, H6-pro-R), 3.79 (dd, H2'), 3.71 (dd, J(2,3) = 9.8 Hz, H2), 3.60 (ddd, H5), 3.50–3.60 (m, H3, H4), 3.51 (s, OMe), 2.04 (s, NAc), 1.24 (d, C6'-Me).
- [6] a) Y. Nishida, H. Hori, H. Ohnui, H. Meguro, J. Uzawa, D. Reimer, V. Sinnwell, H. Paulsen, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4461–4464; b) H. Ohnui, Y. Nishida, M. Watanabe, H. Hori, H. Meguro, *ibid.* **1985**, 26, 3251–3254.
- [7] J. A. Gerlt, A. V. Youngblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7433–7438.
- [8] D. G. Streifker, M. J. A. de Bie, J. F. G. Vliegthart, *Tetrahedron* **1973**, 29, 833–844.
- [9] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. De Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2783–2792.
- [10] Nach Durchführung aller Experimente wurde der Probe Ethylendiamintetraacetat (edta) zugefügt und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen, um sicherzustellen, daß die Signalverbreiterungen nicht durch spezifische Bindung des Saccharids an kationische Verunreinigungen wie Ca<sup>2+</sup> hervorgerufen worden sind. Da AAA keine Ca<sup>2+</sup>- oder andere Metall-Ionen-Bindungsstellen aufweist, kann angenommen werden, daß edta derartige Verunreinigungen effizient von der Proteinoberfläche entfernt.
- [11] D. Marion, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, 113, 967–974.
- [12] a) T. Peters, B. Meyer, R. Stuike-Prill, R. Somorjai, J.-R. Brisson, *Carbohydr. Res.* **1993**, 238, 49–73; b) T. Weimar, B. Meyer, T. Peters, *J. Biomol. NMR* **1993**, 3, 399–414; c) L. Poppe, R. Stuike-Prill, B. Meyer, H. van Haalbeek, *ibid.* **1992**, 2, 109–136; d) R. Stuike-Prill, B. Meyer, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 194, 903–919.
- [13] Die Simulationen für **1** wurden mit einem Temperaturparameter von 303 K und 2 × 10<sup>6</sup> Makroschritten durchgeführt. Die maximalen Schrittweiten waren 20° (φ), 20° (ψ), 25° (ω) und 2.5° (τ = Winkel C1'-O1'-C6), so daß insgesamt ein Akzeptanzverhältnis von 0.48 erzielt wurde. Es konnten fünf Minima lokalisiert werden: φ = 49, ψ = 91, ω = 50° (Minimum A, E<sub>rel</sub> = 0.00 kcal mol<sup>-1</sup>); φ = 49, ψ = 124, ω = -80° (Minimum B, E<sub>rel</sub> = 0.20 kcal mol<sup>-1</sup>); φ = 55, ψ = 149, ω = -61° (Minimum C, E<sub>rel</sub> = 0.56 kcal mol<sup>-1</sup>); φ = 55, ψ = -122, ω = -65° (Minimum D, E<sub>rel</sub> = 1.90 kcal mol<sup>-1</sup>); φ = 55, ψ = -176, ω = 56° (Minimum E, E<sub>rel</sub> = 2.19 kcal mol<sup>-1</sup>); siehe auch Abb. 3.
- [14] C. P. J. Claudemanns, L. Lerner, G. D. Daves, Jr., P. Kováč, R. Venable, A. Bax, *Biochemistry* **1990**, 29, 10906–10911.
- [15] V. L. Bevilacqua, K. Yangmee, J. H. Prestegard, *Biochemistry* **1992**, 31, 9339–9349.

## Trialkylstibane als Brückenliganden: Synthese und Struktur der Zweikernkomplexe [Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-SbR<sub>3</sub>)(μ-CR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]\*

Peter Schwab, Norbert Mahr, Justin Wolf  
und Helmut Werner\*

Professor Carl Krüger zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Arbeiten vor allem von Huttner et al.<sup>[1]</sup> ist die Existenz von Zweikernkomplexen mit Sb-, SbR- und SbR<sub>2</sub>-Brückenliganden sehr gut belegt<sup>[2]</sup>. Stibane SbR<sub>3</sub> schienen dagegen ebenso wie Arsane AsR<sub>3</sub> und Phosphane PR<sub>3</sub> nur terminal gebunden zu werden<sup>[3]</sup>. Wir fanden jetzt erste Beispiele von SbR<sub>3</sub>-verbrückten Zweikernkomplexen, die nicht nur einfach zugänglich, sondern auch thermisch erstaunlich stabil sind.

Die Carbenrhodium(I)-Verbindungen **1–3**, die aus *trans*-[RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(SbPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Diaryldiazomethanen entstehen<sup>[4]</sup>, reagieren beim Erwärmen in Benzol unter teilweiser Abspaltung der SbPr<sub>3</sub>-Liganden mit ca. 80 % Ausbeute zu den Komplexen **4–6**. Diese sind rote kristalline Feststoffe, die in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut löslich sind und sich erst oberhalb 180 °C zersetzen. Ihre Zusammensetzung ist elementaranalytisch gesichert. Die spektroskopischen Daten von **4–6** unterscheiden sich insofern in charakteristischer Weise von denen der einkernigen Verbindungen **1–3**, als in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren das Signal der SbCH-Protonen bei höherem Feld als dasjenige der SbCHCH<sub>3</sub>-Protonen erscheint [siehe Tabelle 1 und vgl. **1**: δ(SbCH) = 2.08

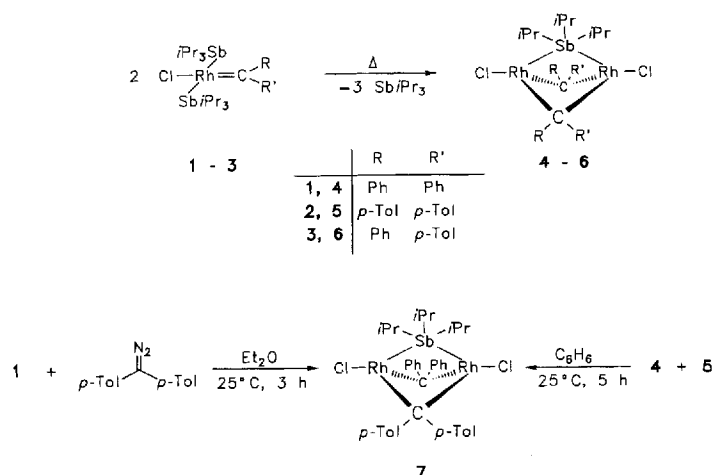
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten für **4–9** und **12–14** (ohne <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten für Arylgruppen).

<b>4</b> : <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 1.12 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ), 0.79 (sept, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 186.95 (t, <sup>1</sup> J(RhC) = 26.3 Hz; RhCRh), 22.98 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ), 21.90 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ).
<b>5</b> : <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.20 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 6.9 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ), 1.00 (sept, <sup>3</sup> J(HH) = 6.9 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (50.3 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 188.30 (t, <sup>1</sup> J(RhC) = 26.2 Hz; RhCRh), 22.97 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ), 21.87 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ).
<b>6</b> : <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.23 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 6.4 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ), 0.97 (sept, <sup>3</sup> J(HH) = 6.4 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (50.3 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 188.00, 187.85, 187.79 (jeweils t, <sup>1</sup> J(RhC) = 25.6 Hz; RhCRh), 23.08 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ), 21.87 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ).
<b>7</b> : <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.23 (d, <sup>3</sup> J(HH) = 6.9 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ), 0.98 (sept, <sup>3</sup> J(HH) = 6.9 Hz; SbCHCH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (50.3 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 188.31, 187.50 (jeweils t, <sup>1</sup> J(RhC) = 26.5 Hz; RhCRh), 21.88 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ), 21.01 (s; SbCHCH <sub>3</sub> ).
<b>8</b> : <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 0.84 (s; SbCH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 187.43 (t, <sup>1</sup> J(RhC) = 26.1 Hz; RhCRh), 13.84 (s; SbCH <sub>3</sub> ).
<b>9</b> : <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.48 (q, <sup>3</sup> J(HH) = 7.8 Hz; SbCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.95 (t, <sup>3</sup> J(HH) = 7.8 Hz; SbCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 182.99 (t, <sup>1</sup> J(RhC) = 25.7 Hz; RhCRh), 12.67 (s; SbCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 10.68 (s; SbCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ).
<b>12</b> : MS (70 eV): m/z (%) = 692 (M <sup>+</sup> ), 609 (M <sup>+</sup> -CNiBu); IR (KBr): ν̃ = 1890 cm <sup>-1</sup> (C = N); <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.54 (s; CNCCCH <sub>3</sub> ).
<b>13</b> : MS (70 eV): m/z (%) = 668 (M <sup>+</sup> ), 603 (M <sup>+</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 538 (M <sup>+</sup> -2C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 502 (M <sup>+</sup> -CPh <sub>2</sub> ), 336 (M <sup>+</sup> -2CPh <sub>2</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 4.30 (br, A <sub>5</sub> XX'A' <sub>5</sub> -Spinsystem; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ). Für <sup>13</sup> C-NMR siehe Lit. [6].
<b>14</b> : MS (70 eV): m/z (%) = 724 (M <sup>+</sup> ), 659 (M <sup>+</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 594 (M <sup>+</sup> -2C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 530 (M <sup>+</sup> -C(p-Tol) <sub>2</sub> ), 336 (M <sup>+</sup> -2C(p-Tol) <sub>2</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 4.39 (br, A <sub>5</sub> XX'A' <sub>5</sub> -Spinsystem; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 187.83 (t, <sup>1</sup> J(RhC) = 42.8 Hz; RhCRh), 88.42 (Triplet-ähnlich, A <sub>5</sub> XX'A' <sub>5</sub> -Spinsystem; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ).

\* Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. P. Schwab, Dipl.-Chem. N. Mahr, Dr. J. Wolf  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.

[sept,  $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$ ],  $\delta(\text{SbCHCH}_3) = 1.31$  [d,  $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$ ] und in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die SbCH-Resonanz bei tieferem Feld als diejenige der SbCHCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome auftritt [siehe Tabelle 1 und vgl. 1:  $\delta(\text{SbCH}) = 19.07$  [d,  $J(\text{RhC}) = 3.4 \text{ Hz}$ ],  $\delta(\text{SbCHCH}_3) = 21.90$  (s)]. Auffallend ist weiterhin, daß die Phenylgruppen in Verbindung 1 NMR-spektroskopisch äquivalent, in 4 jedoch verschieden sind, was an dem doppelten Signalsatz für die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Kohlenstoffatome zu erkennen ist. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 6 zeigt, daß alle drei bezüglich der Orientierung der aromatischen Reste möglichen Isomere vorliegen. Der zwei verschiedene Carbenliganden enthaltende Komplex 7 (siehe Schema 1) ist sowohl durch Reaktion von 1 mit Di(*p*-tolyl)diazomethan als auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen von 4 und 5 erhältlich. Im letztgenannten Fall ist die Ausbeute quantitativ.



Schema 1.

Die Kristallstrukturanalyse von 4 (Abb. 1)<sup>[5]</sup> bestätigt die Verbrückung durch den Trialkylstiban-Liganden. Der Rh-Rh-Abstand ist mit 2.5349(5) Å relativ kurz, was für eine Metall-Metall-Wechselwirkung spricht. Ähnlich kurze Rh-Rh-Ab-

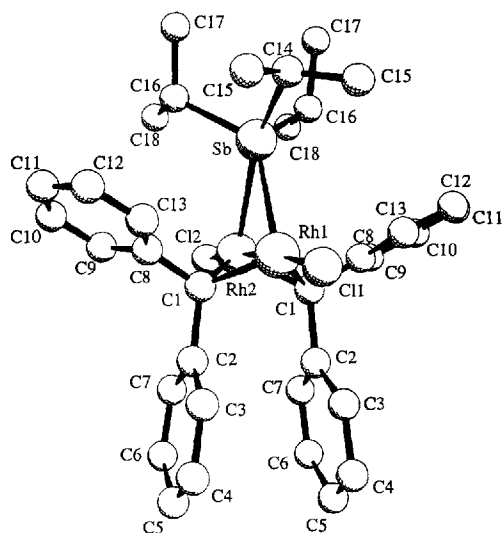
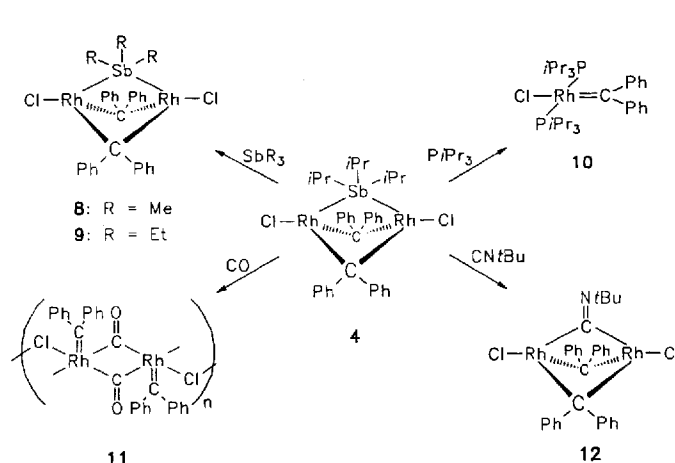


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb-Rh1 2.6868(5), Sb-Rh2 2.6695(5), Rh1-Rh2 2.5349(5), Rh1-Cl1 2.300(1), Rh1-Cl2 2.003(1), Rh2-Cl2 2.294(1), Rh2-Cl1 2.007(3); Rh1-Sb-Rh2 56.49(1), Sb-Rh1-Rh2 61.41(1), Sb-Rh2-Rh1 62.10(1), Sb-Rh1-Cl1 90.24(9), Sb-Rh2-Cl1 90.59(9), Rh1-Rh2-Cl2 176.35(4), Rh2-Rh1-Cl1 175.45(4), Cl1-Rh1-Cl1 87.7(2), Cl1-Rh2-Cl1 87.3(2), Rh1-Cl1-Rh2 78.5(1), Rh1-Rh2-Cl1 50.63(9), Rh2-Rh1-Cl1 50.9(1), Rh1-Cl1-C2 115.5(2), Rh1-Cl1-C8 114.8(2), Rh2-Cl1-C2 114.5(2), Rh2-Cl1-C8 118.4(2), C2-Cl1-C8 111.5(3).

stände treten in den ebenfalls carbenverbrückten Zweikernkomplexen  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{py})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CPh}_2)_2]$ <sup>[6]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CPh}_2)_2]$ <sup>[7]</sup> auf. Bemerkenswert sind die gegenüber 1<sup>[4]</sup> deutlich (ca. 0.1 Å) größeren Rh-Sb-Bindungslängen, was mit der Brückenposition des Sb*i*Pr<sub>3</sub>-Liganden in Einklang steht. Die Cl-Rh-Rh-Cl-Einheit ist nahezu linear; die geringfügige Abwinkelung weg vom Sb-Atom könnte auf eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Chlorliganden und den Isopropylgruppen zurückzuführen sein.

Eine Reihe von interessanten Folgereaktionen der Verbindung 4 ist in Schema 2 zusammengefaßt. Hervorzuheben ist dabei der ganz glatt mit einer Ausbeute von ca. 90% verlaufende Austausch des Stibanliganden, der den Weg zu weiteren SbR<sub>3</sub>-verbrückten Rhodium-Zweikernkomplexen eröffnet. 8 ist noch stabiler als 4 und beginnt sich erst oberhalb 240 °C zu zersetzen.

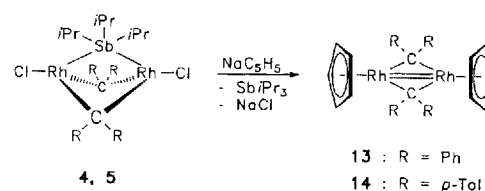


Schema 2.

Ein Brückenaustausch von Sb*i*Pr<sub>3</sub> gegen P*i*Pr<sub>3</sub> gelingt nicht. 4 reagiert mit einem Äquivalent Triisopropylphosphan mit 25% Ausbeute, mit vier Äquivalenten P*i*Pr<sub>3</sub> quantitativ zu der ein-kernigen Carbenrhodium(I)-Verbindung 10<sup>[4]</sup>. Mit CO erfolgt ebenfalls eine Verdrängung des Stibans und eine Spaltung der Rh(CPh<sub>2</sub>)Rh-Brücken. Es entsteht der polymere Komplex 11, der von Sonogashira et al.<sup>[8]</sup> aus  $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]$  und Diphenylketen synthetisiert und dessen Folgeprodukt  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CPh}_2)_2]$  strukturell charakterisiert worden ist<sup>[7]</sup>. Im Gegensatz zur Reaktion mit CO findet bei der Einwirkung von *tert*-Butylisocyanid auf 4 ein Austausch des Sb*i*Pr<sub>3</sub>- gegen den CN*t*Bu-Liganden statt; die Carbenbrücken bleiben davon unberührt.

Daß die Rh(SbR<sub>3</sub>)Rh- nicht so stabil sind wie die Rh(CPh<sub>2</sub>)Rh-Brückenbindungen, unterstreicht auch die Reaktion von 4 und 5 mit NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. Man erhält in sehr guter Ausbeute (89%) die Zweikernkomplexe 13 bzw. 14 (Schema 3), von denen der erste auch durch Thermolyse von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CPh}_2)_2]$  zugänglich ist<sup>[6-8]</sup>.

Eine Umwandlung von 13 durch Reaktion mit Sb*i*Pr<sub>3</sub> in die von uns aus 1 und NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> synthetisierte Verbindung



Schema 3.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{CPh}_2)(\text{Sb}(\text{Pr})_3)]^{[4]}$  ist bisher nicht gelungen; der Angriff des sehr sperrigen Stibans auf die Rh-Rh-Doppelbindung wird vermutlich durch die vier Phenylgruppen der Carbenbrücken erheblich erschwert.

#### Arbeitsvorschriften

**4:** Eine Lösung von 98 mg (0.12 mmol) **1** in 10 mL Benzol wird unter Rühren 4 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens entfernt, der Rückstand (nach Waschen mit Pentan) in 10 mL Ether gelöst und die Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Mit Ether/Benzol (1:2) wird eine rote Zone eluiert, aus der man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation des Rückstands aus Aceton (−78 °C) rote, an der Luft nur kurze Zeit stabile Kristalle isoliert; Ausbeute 42 mg (81%); Schmp. 190 °C (Zers.). Die Synthese von **5** und **6** erfolgt analog; Ausbeute ca. 78%. **5:** Schmp. 190 °C (Zers.); **6:** Schmp. 178 °C (Zers.).

**7:** a) Eine Lösung von 81 mg (0.10 mmol) **1** in 10 mL Ether wird mit einer Lösung von 22 mg (0.10 mmol) Di(*p*-tolyl)diazomethan in 5 mL Ether versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird entfernt, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und getrocknet; rotes mikrokristallines Pulver; Ausbeute 34 mg (76%); Schmp. 183 °C (Zers.). b) Eine Lösung von 47 mg (0.06 mmol) **4** und 49 mg (0.06 mmol) **5** in 10 mL Benzol wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unter a); Ausbeute 93 mg (96%).

**8:** Eine Lösung von 82 mg (0.10 mmol) **4** in 10 mL Benzol wird mit 16 µL (0.10 mmol)  $\text{SbMe}_3$  versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens und Waschen des Rückstands mit Pentan wird dieser in 2 mL Benzol gelöst und die Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wie für **4**) chromatographiert. Mit  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Entfernen des Solvens dunkelrote, an der Luft kurze Zeit stabile Kristalle isoliert; Ausbeute 66 mg (89%); Schmp. 242 °C (Zers.). Die Synthese von **9** erfolgt analog; Ausbeute 87%; Schmp. 152 °C (Zers.).

**12:** Eine Lösung von 71 mg (0.08 mmol) **4** in 10 mL Benzol wird mit 9 µL (0.08 mmol)  $\text{CNtBu}$  versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mehrmals mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet; orangefarbenes, an der Luft kurze Zeit stabiles Pulver; Ausbeute 56 mg (98%); Schmp. 222 °C (Zers.).

**13:** Eine Lösung von 87 mg (0.10 mmol) **4** in 15 mL THF wird mit 44 mg (0.50 mmol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit 15 mL Pentan/Benzol (1:1) extrahiert, der Extrakt im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in 3 mL Pentan/Ether (1:1) gelöst und die Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wie für **4**) chromatographiert. Mit Ether wird eine violette Zone eluiert, aus der nach Entfernen des Solvens und Umkristallisation aus Ether/Pentan violette Nadeln isoliert werden; Ausbeute 53 mg (80%); Schmp. 208 °C (Zers.). Die Synthese von **14** erfolgt analog; Ausbeute 78%; Schmp. 132 °C (Zers.).

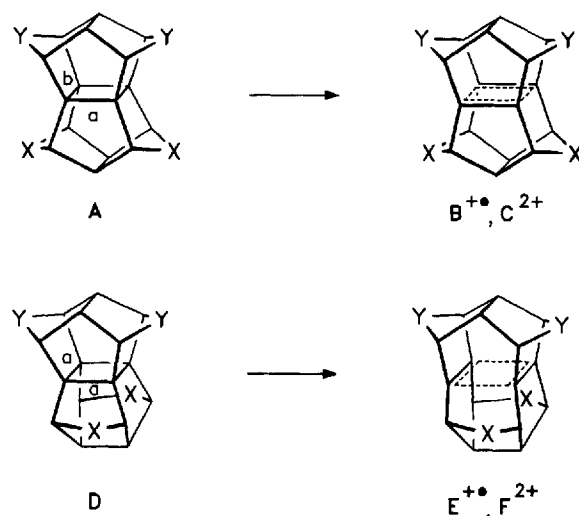
Eingegangen am 31. Juli 1993 [Z 6251]

- [1] a) U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 281–291; b) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *ibid.* **1985**, 282, 331–348.
- [2] a) A. R. Barron, A. M. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Polyhedron* **1988**, 7, 77–78; b) A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1252–1258.
- [3] a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1977**; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 363–368; c) N. R. Champness, W. Levason, M. Webster, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [4] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1480–1482.
- [5] Kristalle aus THF/2-Propanol; Kristallgröße  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm; orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62),  $Z = 4$ ,  $a = 17.730(7)$ ,  $b = 13.008(1)$ ,  $c = 14.919(1)$  Å;  $V = 3441.0(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.660$  g cm<sup>−3</sup>; max.  $2\theta = 54^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.70930$  Å, Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 293$  K); 4264 gemessene Reflexe, 4028 unabhängige, davon 2777 beobachtet [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ], Lp-Korrektur ( $\mu = 19.0$  cm<sup>−1</sup>), Direkte Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und nach dem Riding-Modell verfeinert;  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.033$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 13.16; Restelektronendichte + 0.738/− 0.554 e Å<sup>−3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57659 angefordert werden.
- [6] T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354–356.
- [7] H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2250–2254.
- [8] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993.

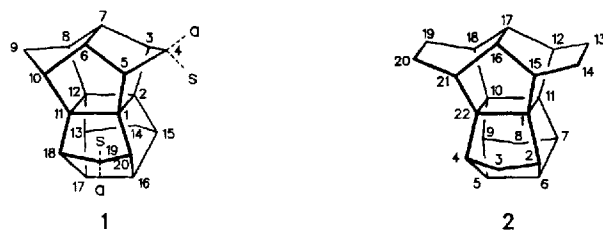
## Isopagodane – Vorläufer ungewöhnlicher Käfig-Ionen\*\*

Markus Wollenweber, Rolf Pinkos, Jürgen Leonhardt und Horst Prinzbach\*

Die hochgespannten, polycyclischen Pagodane **A** haben ein erhebliches Synthesepotential, vor allem als Intermediate auf dem Weg zu Dodecahedranen<sup>[1]</sup> sowie zu den außergewöhnlichen Radikalkationen **B** und Dikationen **C**<sup>[2]</sup>. Für eine quantitative Analyse der für Art und Ausmaß transanularer Elektronendelokalisierung ( $\sigma$ -Homoaromazität<sup>[2,3]</sup>) in diesen Käfig-Ionen verantwortlichen Faktoren ließen „Isopagodane“ **D**<sup>[4]</sup> signifikante Informationen erwarten. Durch die Drehung der „Molekülhälften“ gegeneinander um 90° wird in den [1.1.1.1] und [2.2.2.2]Gerüsten ( $X = Y = \text{CH}_2$  bzw.  $(\text{CH}_2)_2$ )  $D_{2d}$ -Symmetrie erreicht, so daß potentielle quadratische Konfigurationen der zugehörigen Ionen **E** bzw. **F** günstige strukturelle Voraussetzungen finden. Rechnungen prognostizieren für die



analogen Ionen **B/E** und **C/F** markante Unterschiede hinsichtlich des Einflusses der Brücken X und Y auf Bindungssituation und Stabilität<sup>[5,6]</sup>. Wir berichten hier über einen variationsfähigen Syntheseweg zu Verbindungen des Typs **D**, speziell zu den [1.1.1.1]- und [2.2.1.1]-Grundgerüsten **1** bzw. **2**<sup>[7]</sup>. **1** und **2** soll-



\* Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Wollenweber, Dr. R. Pinkos, J. Leonhardt  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/203-5987

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth danken wir für NMR- bzw. massenspektrometrische Messungen, Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger und Dipl.-Chem. R. Link für Hilfe bei der Verwendung der neuen Phosphazenen-Basen, G. Leonhardt für technische Mitarbeit.