

nach der Vorschrift von Pfaltz et al.^[5] aus CuI [¹³C]JN (99% ¹³C)^[6] und 3-Chlorformylpropionsäuremethylester synthetisiert. Der Ringschluß zum Imidazolthiol **8** erfolgte durch Kondensation von **7** mit KSCN^[7]. Anschließende Oxidation mit Fe₂(SO₄)₃^[8] und Ionenaustauschchromatographie (Dowex 50W X 4, H⁺-Form) führten zum gewünschten Produkt **6a** (Tabelle 1). [4-¹³C]Nicotinsäure (99% ¹³C) wurde nach der Vorschrift von Oberfrank et al.^[9] synthetisiert und biosynthetisch in die Urocanase eingebaut^[4]. Die Fermentation von *Pseudomonas putida* nic II (eine Nicotinsäure-auxotrophe Mutante), die Isolierung des markierten Enzyms und die enzymatische Bildung des NAD⁺-Imidazolpropionsäure-Adduktes erfolgten wie von Klepp et al. beschrieben^[4]. 250 mg (2.03 μmol) ¹³C-markierte Urocanase und 48 mg (300 μmol) [5'-¹³C]Imidazolpropionsäure · HCl wurden dabei eingesetzt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten für die Verbindungen **5a** und **6a**. NMR-Spektren in D₂O, Natrium-3-trimethylsilyl-[²H₄]propionat (TSP) als Standard für ¹H-, externe Dioxan-Referenz ($\delta = 68.0$) als Standard für ¹³C-NMR-Spektren. A bezeichnet Positionen im Adeninrest, α und β beziehen sich auf die Positionen der Propionsäureseitenkette, die ungestrichenen und die gestrichenen Angaben auf den Pyridinium- bzw. Imidazolring. Wassersignal der ¹H-NMR-Spektren durch Vorsättigung unterdrückt.

5a: ¹H-NMR (600 MHz; D₂O, pD = 9.0): $\delta = 8.88$ (d, ³J(H2, ¹³C4) = 5.4 Hz, 1H, H2), 8.78 (t, ³J(H6, ¹³C4) = 6.2 Hz, ³J(H6, H5) = 6.8 Hz, 1H, H6), 8.33 (s, 1H, A8), 8.01 (s, 1H, A2), 7.93 (dd, ³J(H5, ¹³C5') = 6.7 Hz, ³J(H5, H6) = 6.8 Hz, 1H, H5), 7.61 (d, ³J(H2', ¹³C5') = 9.5 Hz, 1H, H2'); ¹H-NMR (400 MHz; D₂O, pD = 9.0): $\delta = 3.05$ (dt, ³J(β -H, α -H) = 7.0 Hz, ³J(¹H, ¹³C) ≈ 2 Hz, 2H, β -H), 2.47 (t, ³J(α -H, β -H) = 7.0 Hz, 2H, α -H); ¹³C-NMR (100 MHz; D₂O, pD = 8.0, ca. 320 μg): $\delta = 130.12$ (d, ¹J(¹³C5', ¹³C4) ≈ 70 Hz, 1C, C5'), 151.12 (d, ¹J(¹³C4, ¹³C5') = 70 Hz, 1C, C4).

6a: ¹H-NMR (400 MHz; D₂O, pD = 4.6): $\delta = 2.60$ (t, ³J(α -H, β -H) = 7.3 Hz, 2H, α -H), 2.96 (dtr, ³J(β -H, α -H) = 7.3 Hz, ³J(¹H, ¹³C) = 4.4 Hz, 2H, β -H), 7.20 (dd, ¹J(¹H, ¹³C) = 200.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, HS'), 8.55 (dd, ³J = 5.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, H2'); ¹³C-NMR (100 MHz; D₂O, pD = 3.9): $\delta = 20.99$ (β -C), 34.80 (α -C), 116.44 (C5'), 133.85 (C2'), 133.69 (C4'), 179.25 (COOH); MS (70 eV): *m/z*: 141.14 [M⁺].

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) des partiell gereinigten doppeltmarkierten Adduktes **5a** (Abb. 1) erkennt man zwei Dubletts bei $\delta = 130.12$ bzw. 151.12 mit einer Kopplungskonstante von 70 Hz, die einer direkten ¹³C-¹³C-Kopplung entspricht. Das Singulett bei $\delta = 144.04$ stammt von nichtumgesetztem [4-¹³C]NAD⁺. Im Tiefeldausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von **5a** (Abb. 2, Tabelle 1) entsprechen die meisten Signale denjenigen des Adduktes **5** aus [4-¹³C]NAD⁺ und [2'-¹³C]Imidazolpropionsäure. Eine zusätzliche Kopplung von ³J = 6.7 Hz erkennt man beim H5-Signal ($\delta = 7.93$) infolge der vicinalen Kopplung mit dem 5'-¹³C-Atom. Das H2'-Signal ($\delta = 7.61$) weist

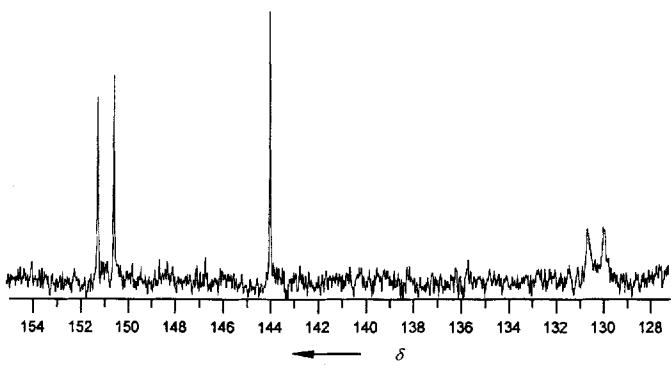


Abb. 1. Tiefeldausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums des [4-¹³C]NAD⁺-[5'-¹³C]-Imidazolpropionsäure-Adduktes **5a**.

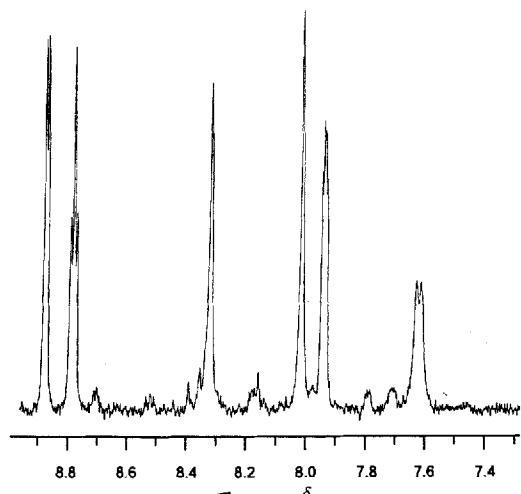


Abb. 2. Tiefeldausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des [4-¹³C]NAD⁺-[5'-¹³C]-Imidazolpropionsäure-Adduktes **5a**.

nur eine vicinale Kopplung mit ³J = 9.5 Hz auf, die direkte mit ¹J = 212 Hz wie im Spektrum von **5**^[4] fehlt hier. Eine zusätzliche vicinale ¹H-¹³C-Kopplung findet man auch im Signal der β -Methylengruppe der Seitenkette vom Imidazolpropionsäureteil des Adduktes **5a**. All diese Befunde erhärten den Vorschlag von Klepp et al.^[4], daß es sich beim isolierten NAD⁺-Imidazolpropionsäure-Addukt um Struktur **5** handelt. Der im Schema 3 wiedergegebene Mechanismus der Urocanase-Reaktion erscheint also um so wahrscheinlicher.

Eingegangen am 3. Februar 1994 [Z 6665]

- [1] L. H. Matherly, C. W. DeBrosse, A. T. Phillips, *Biochemistry* **1982**, *21*, 2789–2794.
- [2] L. H. Matherly, K. A. Johnson, A. T. Phillips, *Biochemistry* **1982**, *21*, 2795–2798.
- [3] R. M. Egan, L. H. Matherly, A. T. Phillips, *Biochemistry* **1981**, *20*, 132–137.
- [4] J. Klepp, A. Fallert-Müller, K. Grimm, W. F. Hull, J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *192*, 669–676.
- [5] A. Pfaltz, S. Anwar, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2977–2980.
- [6] H. J. Barber, *J. Chem. Soc.* **1943**, 79.
- [7] R. W. Wynn, A. H. Corwin, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 203–208.
- [8] T. Furuta, M. Katayama, H. Shibasaki, Y. Kasuya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 1643–1648.
- [9] M. Oberfrank, W. E. Hull, J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **1984**, *140*, 157–161.

Erste Cycloadditionsreaktionen mit dimeren Arsenium-Ionen**

Neil Burford*, Trenton M. Parks, Pradip K. Bakshi und T. Stanley Cameron*

Kleine Moleküle mit koordinativ ungesättigten Zentren sind eine hervorragende Ausgangsbasis für die Entwicklung neuer Synthesestrategien. Carbene **1** sind das vielleicht bekannteste Beispiel^[1] für solche Moleküle, und erst kürzlich wurde über neuartige

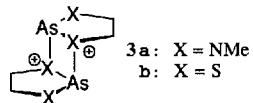
[*] Dr. N. Burford, T. M. Parks, P. K. Bakshi, Dr. T. S. Cameron
Department of Chemistry, Dalhousie University
Halifax, Nova Scotia B3H 4J3 (Kanada)
Telefax: Int. + 902/494-1310

[**] In diesem Beitrag werden durchgehend die eingeführten Bezeichnungen Phosphonium- und Arsenium-Ion anstelle der IUPAC-konformen Namen Phospnium- bzw. Arsanylium-Ion verwendet.



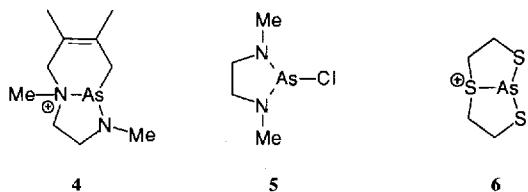
tige Reaktionen mit ihnen berichtet^[2]. Die ebenfalls vielfältige Chemie der analogen Phosphenium-Ionen **2** ist eine der grundlegenden Forschungsrichtungen der modernen Phosphorchemie^[3]. Kürzlich

gelang uns die Synthese einfacher Arsenium-Verbindungen; diese liegen, wenn das kationische Zentrum nicht in ein delokalisiertes π -Elektronensystem eingebunden ist^[4], im Festkörper als schwach assoziierte Dimere vor^[5]. Wir berichten nun über die ersten Cycloadditionsreaktionen dieser Kationen und zeigen, daß diese stark von den entsprechenden Reaktionen der Phosphenium-Ionen differieren. Darüber hinaus unterscheiden sich überraschenderweise auch die Arsenium-Verbindungen **3a** und **3b** in ihrer Reaktivität.



Bei der Umsetzung der Tetrachlorogallate von **3a** und **3b** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien entstehen in schneller Reaktion bicyclische, kationische Produkte. Aus **3a**-(GaCl₄) erhält man, wie das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, so das Ammoniumsalz **4**-(GaCl₄)^[6] in fast quantitativer Ausbeute. Die Kristallstrukturuntersuchung von **4**-(GaCl₄) bestätigte die bicyclische Struktur des Kations und

(GaCl₄) erhält man, wie das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, so das Ammoniumsalz **4**-(GaCl₄)^[6] in fast quantitativer Ausbeute. Die Kristallstrukturuntersuchung von **4**-(GaCl₄) bestätigte die bicyclische Struktur des Kations und



die erwartete pyramidale Umgebung des Arsenzentrums (Abb. 1)^[7]. Die As1-N2-Bindung durch den Ring ist deutlich länger (2.056(10) Å) als die As1-N1-Bindung (1.797(11) Å), und

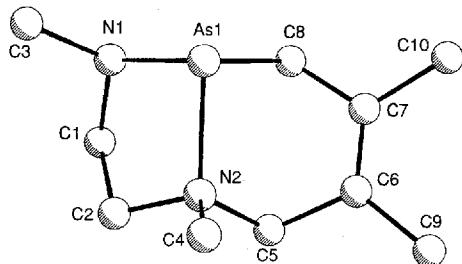


Abb. 1. PLUTO-Darstellung des Kations **4**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

beide sind etwas länger als die entsprechenden Bindungen im Dikation **3a** (As-vierfach koordiniertes N-Atom: 1.949(4) Å; As-dreifach koordiniertes N-Atom: 1.752(5) Å). Nur wenige As-N-Bindungslängen sind bekannt; sie liegen typischerweise zwischen 1.82 und 1.88 Å^[8]. Zum weiteren Vergleich haben wir auch die Struktur des neutralen Diazaarsolidins **5**^[5] bestimmt (As-N: 1.830(8) und 1.77(1) Å)^[9].

2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert mit **3b**-(GaCl₄)₂ zu einem Gemisch (Vielzahl komplexer und breiter Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum), aus welchem wir das GaCl₄⁻-Salz des 1-Thionia-4,6-dithia-5-arsabicyclo[3.3.0]octans **6** isolieren konnten^[10]. Die Kristallstrukturanalyse^[11] des Kations **6** (Abb. 2) zeigt ein bicyclisches Grundgerüst, welches dem von **4** ähnelt.

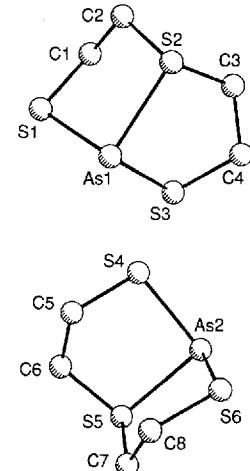
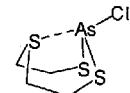


Abb. 2. PLUTO-Darstellung des Kations **6**. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die unerwartete Struktur von **6** ergibt sich aus dem Dimer **3b** durch Abspaltung einer As-S⁺-Einheit; zu Beginn der Reaktion tritt **3b** möglicherweise analog zu **3a** mit dem Dien in Wechselwirkung. Wir konnten **6**-(GaCl₄) auch durch Umsetzung von **7**^[12] mit GaCl₃ darstellen; wie die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten, setzen sich die Edukte dabei vollständig um. Ein Vergleich der Bindungen durch den Ring in **6** (As1-S2: 2.390(4); As2-S5: 2.347(4) Å) und **7** (As-S: 2.719(3) Å)^[13] zeigt, daß die heterolytische As-Cl-Bindungsspaltung in **7** die dative S → As-Bindung durch den Ring verstärkt. Die langen Bindungen durch den Ring sowohl in **4** als auch in **6** legen nahe, diese Verbindungen als intramolekulare basenstabilisierte^[14] Arsenium-Ionen zu beschreiben.

Die Reaktion von **3** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien verläuft deutlich anders als die bekannten Cycloadditionen dieses Butadiens an Phosphenium-Ionen, welche zu dem spirocyclischen Phosphenium-Ion **8**^[15] führen. Obwohl die Struktur der Arsenium-Ionen in Lösung nicht bekannt ist^[5], deutet die quantitative Entstehung von **4** auf eine konzertierte Reaktion hin, möglicherweise eine Cycloaddition vom Diels-Alder-Typ, wobei die As-N-Bindung des Dimers oder des Monomers als Dienophil fungiert. Wir schließen daraus, daß sich die elektronische Struktur des Arsenium-Ions sowohl bezüglich der relativen Energie des LUMO als auch bezüglich des nichtbindenden Elektronenpaares am Arsen signifikant von der des Phosphenium-Analogs unterscheidet. Die Reaktionen der Arsenium-Ionen könnten auch von deren Neigung zur Dimerisierung beeinflußt sein; Phosphenium-Ionen haben diese Eigenschaft nicht^[16].



Experimentelles

NMR: Bruker AC 250 (250 MHz für ¹H, 62.89 für ¹³C) und Bruker AMX 400 (400 MHz für ¹H, 100.6 MHz für ¹³C). δ -Werte relativ zu TMS, als Referenzsignal wurde das Solvensignal gewählt. IR: Nicolet-510P-FT-IR-Spektrometer. Alle Reaktionen wurden in Vakuum-Apparaturen durchgeführt [17].

4-(GaCl₄): Eine Lösung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.11 g, 1.3 mmol) in CH₂Cl₂ (ca. 7 mL) wurde innerhalb von 8 min unter Röhren zu einer Lösung von **3a**-(GaCl₄)₂ (0.32 g, 0.42 mmol) in CH₂Cl₂ (ca. 37 mL) getropft. Beim langsamen Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum erhielt man äußerst luf tempsfindliche, farblose Kristalle von **4**-(GaCl₄) (55% Ausbeute).

6-(GaCl₄): Eine Lösung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.14 g, 1.7 mmol) in CH₂Cl₂ (ca. 10 mL) wurde unter Röhren innerhalb von 8 min zu einer Lösung von **3b**-(GaCl₄)₂ (0.35 g, 0.46 mmol) in CH₂Cl₂ (ca. 50 mL) getropft. Beim langsamen Entfernen von über 75% des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man schwach

gelbliche Kristalle und ein dunkelbraunes Pulver. Die äußerst luftempfindlichen Kristalle bestanden aus **6**-(GaCl₄) (57% Rohausbeute). Das braune Pulver wurde nicht charakterisiert.

6-(GaCl₄) (vollständiger Umsatz): Eine Lösung von GaCl₃ (0.27 g, 1.5 mmol) in CH₂Cl₂ (ca. 24 mL) wurde innerhalb von 55 min unter Röhren zu einer Lösung von **7** (0.40 g, 1.5 mmol) in CH₂Cl₂ (ca. 36 mL) getropft. Der ausgefallene, sehr luftempfindliche, farblose pulverige Niederschlag besteht aus **6**-(GaCl₄) (78% Ausbeute).

Eingegangen am 30. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 28. Februar 1994 [Z 6591]

- [1] Siehe beispielsweise a) G. L. Clos, P. P. Gaspar, G. S. Hammond, H. D. Hartzler, C. Mackay, D. Seyerth, A. M. Trozollo, E. Wassermann in *Carbenes* (Hrsg.: R. A. Moss, M. Jones), Wiley, New York, 1975; b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1971; c) J. Hine, *Divalent Carbon*, Ronald Press, New York, 1964.
- [2] a) G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1429; b) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704; c) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *ibid.* **1992**, *114*, 9724; d) *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.
- [3] M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 129–149.
- [4] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, J. F. Richardson, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 703.
- [5] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8147.
- [6] **4**-(GaCl₄): Schmp. 139–140 °C. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.95 (m, 6 H), 2.67 (d, 1 H), 2.97 (s, 3 H), 3.10 (d, 1 H), 3.15 (t von d, 1 H), 3.22 (s, 3 H), 3.49 (d von d, 1 H), 3.55 (d, 1 H), 3.69 (d von d, 1 H), 3.85 (d, 1 H), 3.90 (d von d von d, 1 H); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 20.3, 20.7, 37.6, 41.8, 52.2, 59.1, 62.2, 62.8, 128.8, 130.4. Die Signale wurden mit 2D-NMR-Experimenten (COSY, inverse H,X-COSY (HETCOR)) zugeordnet. IR (Nujol): ν [cm⁻¹] = 1657(w), 1413(m), 1325(w), 1300(w), 1270(m), 1241(m), 1171(m), 1116(m), 1073(m), 1058(w), 1009(m), 984(m), 967(s), 940(w), 924(w), 885(w), 867(m), 798(w), 784(m), 737(w), 655(w), 597(w), 581(m), 569(m), 525(w), 453(w), 423(w), 383(vs), 366(s), 349(m), 313(w), 228(w). Korrekte C,H-Analyse. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist nahezu identisch mit dem der erneut gelösten Reinsubstanz.
- [7] Kristallographische Daten für C₁₀H₂₀AsCl₄GaN₂: M = 454.74, orthorhomatisch, *Pca*₂₁, a = 18.471(2), b = 7.000(2), c = 13.738(1) Å, V = 1776.2(8) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.70 Mg m⁻³, μ = 39.84 cm⁻¹. Die Daten wurden bei 18 ± 1 °C auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ_{max.} = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Blockmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis R = 0.0437, R_w = 0.0437 verfeinert (951 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 162 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket SHELLX 76 (G. M. Sheldrick, „SHELLX 76. Program for Crystal Structure Determination“, University of Cambridge (Großbritannien), 1976) durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Siehe beispielsweise a) J. Weiss, W. Eisenhuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *350*, 9; b) A. Gieren, H. Betz, T. Hübler, V. Lamm, M. Herberhold, K. Guldner, *ibid.* **1984**, *513*, 160; c) M. Veith, B. Bertsch, *ibid.* **1988**, *557*, 7; d) R. Bohra, H. W. Roessky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1150; e) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1417.
- [9] Kristallographische Daten für C₄H₁₀AsClN₂: M = 196.51, monoklin, *P2₁/n*, a = 6.959(7), b = 9.23(2), c = 12.14(2) Å, β = 95.4(1)^o, V = 777(4) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.681 g cm⁻³, μ = 46.24 cm⁻¹. Die Daten wurden bei –60 ± 1 °C (Schmp. 19 °C) auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ_{max.} = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach F in der vollen Matrix bis R = 0.0431, R_w = 0.0587 verfeinert (841 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 73 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket TEXSAN (TEXSAN – TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989) durchgeführt [7].
- [10] **6**-(GaCl₄): Verfärbung ab 200 °C, Schmp. 218–221 °C. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.10 (m, 4 H), 3.85 (m, 4 H); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 49.8, 43.2; IR (Nujol): ν [cm⁻¹] = 1416(m), 1282(w), 1252(m), 1149(w), 1137(w), 941(w), 932(w), 907(m), 831(m), 811(m), 668(w), 652(w), 597(w), 441(w), 429(w), 377(vs), 370(vs). Korrekte C,H-Analyse.
- [11] Kristallographische Daten von C₄H₈AsCl₄GaS₃: M = 438.74, monoklin *P2₁*, a = 14.669(2), b = 12.647(5), c = 15.112(2) Å, β = 100.20(1)^o, V = 2759(2) Å³, Z = 8, ρ_{ber.} = 2.112 Mg m⁻³, μ = 55.44 cm⁻¹. Die Daten wurden bei –60 ± 1 °C (Schmp.: 19 °C) auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ_{max.} = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Blockmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis R = 0.0468, R_w = 0.0583 verfeinert (2210 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 236 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket TEXSAN (TEXSAN – TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989) durchgeführt.

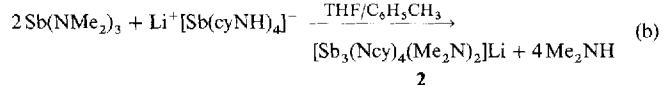
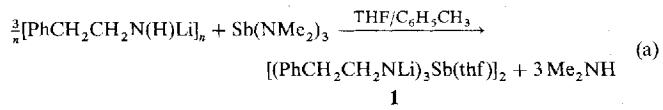
lung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) gesammelt (ω-2θ-Scan-Technik, 2θ_{max.} = 46.0°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der vollen Matrix bis R = 0.0468, R_w = 0.0583 verfeinert (2210 beobachtete Reflexe mit I > 3.00 σ(I), 236 Parameter). Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-Computer mit dem Programm paket TEXSAN (TEXSAN – TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989) durchgeführt.

- [12] R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 74.
- [13] M. Dräger, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2601.
- [14] Siehe beispielsweise: M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1237.
- [15] a) C. K. Soohoo, S. G. Baxter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7443; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, *ibid.* **1983**, *105*, 7444; c) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 740.
- [16] N. Burford, P. Losier, C. MacDonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1434.
- [17] N. Burford, J. Müller, T. M. Parks, *J. Chem. Educ.*, im Druck.

Neue Methode zur Synthese von Heterometallkomplexen – Synthesen und Strukturen von [(PhCH₂CH₂NLi)₃Sb(thf)]₂ und [Sb₃(cyN)₄(NMe₂)₂]Li**

Andrew J. Edwards, Michael A. Paver,
Paul R. Raithby, Moira-Ann Rennie,
Christopher A. Russell und Dominic S. Wright *

Vor kurzem untersuchten wir aufs neue die Verwendbarkeit von (NMe₂)_{3-x}ECI_x (E = As, Sb, Bi; x = 0–2) als Metallierungsreagentien für Synthesen von Komplexen der Gruppe 15, die N-, P-, O-, S- und andere Atome enthalten. Keiner der früher auf diese Weise hergestellten Antimonkomplexe wurde durch eine Kristallstrukturanalyse oder NMR-Untersuchungen charakterisiert^[1, 2]. Wir machten die überraschende Beobachtung, daß das in diesen Reaktionen als gasförmiges Nebenprodukt entstehende Me₂NH in den Dimeren [(Me₂NH)Cl₂Sb(μ-OEt)]₂ und [(Me₂NH)ClSb(μ-tBuN)]₂ sowohl in Lösung als auch im Feststoff als stabiler Ligand auftritt^[3]. Wir berichten hier von der zweifachen Metallierung von primären Aminen durch unterschiedliche Metalle als Methode zur Synthese von Heterometallkomplexen mit Amidoantimon-Anionen. Die Heterometallkomplexe **1** und **2** wurden durch Metallierung des neutralen Amidolithiumkomplexes [PhCH₂CH₂N(H)Li]_n bzw. des Antimonkomplex-Anions Li[Sb(cyNH)₄] mit Sb(NMe₂)₃ hergestellt [Gl. (a) bzw. (b)]. Komplex **1** weist im Festkörper eine Sb₂N₆Li₆-



[*] Dr. D. S. Wright, Dr. A. J. Edwards, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-362

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (M.A.P., C.A.R., D.S.W., A.J.E.), von Associated Octel, GB-Ellesmere Port (M.A.P., D.S.W.), der Royal Society (P.R.R., D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (M.-A.R.) gefördert. cy = Cyclohexyl.