

- [1] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223; b) V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1988**, *20*, 1–68, zit. Lit.
- [2] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, S. 54–180, zit. Lit.
- [3] F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1384–1390.
- [4] a) X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9719–9721; b) J. Müller, K. Baše, T. F. Magnera, J. Michl, *ibid.* **1992**, *114*, 9721–9722.
- [5] a) X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7142–7159; b) I. T. Chizhevsky, S. E. Johnson, C. B. Knobler, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1993**, *115*, 6981–6982; c) W. Clegg, W. R. Gill, J. A. H. McBride, K. Wade, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1402–1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1328–1329.
- [6] a) R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667–1670; b) P. Binger, *ibid.* **1966**, 2675–2680.
- [7] a) V. I. Stanko, A. I. Klimova, A. N. Kashin, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 1895; b) V. I. Stanko, G. A. Anorova, T. V. Klimova, *ibid.* **1969**, *39*, 2143–2144; c) V. I. Stanko, A. I. Klimova, *ibid.* **1969**, *39*, 1896.
- [8] J. Plešek, Z. Plzák, J. Štuchlík, S. Heřmánek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1748–1763.
- [9] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, L. S. Podvisotskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1968**, 2661.
- [10] Kristallographische Daten von 1: $C_{14}H_{36}B_{10}$, $M = 312.60$, kubisch, Raumgruppe $P\bar{a}3$, $a = 12.859(1)$ Å, $V = 2126$ Å³, $Z = 4$ (1/6 Molekül pro asymmetrische Einheit), $\rho_{\text{ber.}} = 0.98$ g cm⁻³, $T = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 3.0$ cm⁻¹. Syntex-P1-Diffraktometer mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å), maximaler Winkel $2\theta = 115^\circ$, 484 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 370 mit $I > 3 \sigma(I)$, Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte und Sekundärextinktion, aber keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen mit einbezogen. $R = 0.085$, $R_w = 0.110$, größte Restelektronendichte 0.9 eÅ⁻³. Wegen der für diese Raumgruppe notwendigen hohen Symmetrie des Moleküls ist dieses fehlgeordnet. Eines der beiden symmetrieeinabhängigen Atome des Ikosaeders wurde mit 1/3 der Besetzung als Kohlenstoff und mit 2/3 der Besetzung als Boratom gerechnet, wobei Kohlenstoff- und Boratome auf den gleichen x,y,z-Werten und versetzungsparametern fixiert wurden. – Kristallographische Daten von 2: $C_{12}H_{32}B_{10}$, $M = 284.54$, orthorhombisch, Raumgruppe Ccm (Nr. 64, Standardaufstellung $Ccma$), $a = 13.930(3)$, $b = 15.440(3)$, $c = 9.089(3)$ Å, $V = 1954.9(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.97$ g cm⁻³, $T = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 2.90$ cm⁻¹. Rigaku AFC5-Diffraktometer mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å), $2\theta = 115^\circ$, 650 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 488 mit $I > 3 \sigma(I)$, Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte und Sekundärextinktion, aber keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Methyl-Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen, das Carboranyl-Wasserstoffatom in der gefundenen Position mit einbezogen. $R = 0.077$, $R_w = 0.119$, größte Restelektronendichte: 0.11 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] W. Jiang, C. B. Knobler, C. E. Curtis, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [12] R. R. Srivastava, D. S. Wilbur, *Abstr. Pap. 208th Natl. Meet. Am. Chem. Soc.* **1994**, 208.

Rezeptoren für Oxometall-Kationen: Koordination an das Dioxoosmium(vi)-Kation über verschiedenartige bindende Wechselwirkungen**

A. S. Borovik, Justin Du Bois und Kenneth N. Raymond*

Die selektive Erkennung von Metall-Ionen erfolgt gewöhnlich mit Wirtmolekülen, die einen zur Größe des einzulagernden Metall-Ions passenden Hohlraum aufweisen^[1,2]. Die selektive Bindung eines nicht-kugelförmigen Gastmoleküls hingegen wird oft durch Kombinationen aus schwachen und starken bindenden Wechselwirkungen zwischen einem Wirtmolekül und seinem nicht-kugelförmigen Gastmolekül erreicht^[3–6], sofern die entsprechenden Erkennungsstellen von Wirt und Gast räumlich zueinander passen.

Wir entwickeln derzeit neue molekulare Rezeptoren, in denen nicht-kugelförmige Oxometall-Kationen gleichzeitig durch mehrere Arten von bindenden Wechselwirkungen koordiniert werden^[7–9]. Dabei kommen Liganden zum Einsatz, die unter Ausnutzung der chemischen und morphologischen Eigenschaften der Oxometall-Kationen gleichzeitig sowohl über kovalente, koordinative Bindungen das Zentralmetall in einer hohen Oxidationsstufe stabilisieren als auch über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den Oxometall-Kationen wechselwirken. Um die hierfür erforderlichen Strukturmerkmale festzulegen, haben wir eine Reihe von Tetraamidato-Liganden synthetisiert mit Seitenarmen, die Wasserstoffbrückendonoren enthalten. Wir stellen nun elektrochemische Untersuchungen vor, die belegen, daß die eingesetzten Liganden das Dioxoosmium(vi)-Kation wirksam stabilisieren. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, können die für die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen erforderlichen Wasserstoffatome auf die Oxoliganden eines gebundenen Osmyl(OsO₂⁺)-Kations ausgerichtet werden, um mehrere Arten von Bindung zu ermöglichen.

Das Konzept der Bindung über verschiedeneartige Wechselwirkungen hat sich für die Selektion und Stabilisierung von Metall-Ligand-Addukten als erfolgreich erwiesen. Kürzlich wurden die folgenden molekularen Verbände beschrieben, die kovalente Bindungen und intramolekulare Wasserstoffbindungen kombinieren: Ein Fe^{II}-Porphyrin, das ein stabiles O₂-Addukt bildet^[10], Uranyl-Schiff-Base-Komplexe, die H₂PO₄⁻ erkennen^[11] und Pd^{II}-Komplexe, die selektiv Nucleobasen binden und makrocyclische Liganden enthalten^[12]. Die hier beschriebenen Liganden haben eine Bindungtasche, die aus je zwei N-acylierten 1,2-Diaminobenzoleinheiten gebildet wird, wobei die Amine über einen Malonsäurerest verbunden sind. Die stark basischen Stickstoffatome von Amidatoliganden können Metallzentren in einer hohen Oxidationsstufe wirksam stabilisieren, wie Collins et al. zeigten^[13–16], und zwei der N-Acyleinheiten, in den hier verwendeten Liganden H₆-1 und H₆-2 (Schema 1), die der Malonsäurebrücke gegenüberliegen, gehören zu Harnstoffgruppen, deren am Benzolring gebundene Stickstoffatome deprotoniert werden können, was nach Deprotonierung der beiden anderen NH-Einheiten an der Malonsäurebrücke zu einer Tetraamidato-Metall-Ion-Bindungtasche führt. Die

[*] Prof. K. N. Raymond, Dr. A. S. Borovik, J. Du Bois
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: Int. + 510/486-5283

[**] Stereognostic Coordination Chemistry, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [9]. Diese Arbeit wurde von der United States National Science Foundation, Grant Nr. CHE-8919207, gefördert. Wir danken Dr. Fred Hollander und Dr. Sonya J. Franklin für ihre Hilfe bei der Bestimmung der Festkörperstrukturen.

„äußersten“ C(O)NHR-Einheiten der Harnstoffgruppen stellen Wasserstoffatome für Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Oxoliganden des Osmyl-Kations zur Verfügung. Kalottenmodelle legen nahe, daß eine sechszähnige Chelatbildung mit intramolekularen Wasserstoffbindungen, die über eine Side-on-Annäherung der Harnstoffreste an die Sauerstoffatome der Oxoliganden erfolgen kann, energetisch begünstigt ist. Um dies zu überprüfen, wurden die Osmyl-Komplexe von $H_6\text{-1}$ und $H_6\text{-2}$ synthetisiert und sowohl die Stabilität des Metall-Ions in der Tetraamidato-Bindungstasche gegenüber Oxidation als auch das Ausmaß der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Harnstoffgruppen und Sauerstoffatomen des Oxoliganden untersucht. Welchen Einfluß haben benachbarte Gruppen, die keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, auf die Orientierung der verbleibenden Harnstoffgruppe? Um dies zu überprüfen, wurde zusätzlich der unsymmetrische Komplex $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H-3})]^{2-}$ dargestellt und untersucht.

Zur Synthese des Liganden $H_6\text{-1}$ wird zunächst durch Reaktion von 1,2-Diamino-4,5-dichlorbenzol mit einem Äquivalent Methylisocyanat das Harnstoffderivat **5** hergestellt, das mit 2,2-Diethylmalonsäuredichlorid zu $H_6\text{-1}$ reagiert; die Gesamtausbeute (bezogen auf 1,2-Diamino-4,5-dichlorbenzol) betrug 21% (Schema 1). Umsetzung von Diethylmalonsäuredichlorid mit 1,2-Diaminobenzol lieferte das „Diamin-Diamid“-Intermediat **4**, das in 91% und 26% Ausbeute zu $H_6\text{-2}$ bzw. $H_5\text{-3}$ umgesetzt werden kann (Schema 1). Die Liganden reagieren mit einer Suspension von $\text{K}_2[\text{Os}(\text{O})_2(\text{OH})_4]$ in Methanol zu den Osmyl-Komplexen $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ und $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$, die durch Kationenaustausch mit Ph_4P^+ gereinigt wurden; durch Umkristallisieren wurde $\text{K}_2[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H-3})]$ rein erhalten. Die Diooxosmium(vi)-Komplexe sind sowohl in Lösung als auch im festen Zustand luftstabil.

Inwieweit können die Liganden das Osmyl-Kation stabilisieren? Die Cyclovoltammogramme von $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ und $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ zeigen zwei Redoxprozesse bei Potentialen über 0 Volt: $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ liefert bei 0.461 V (vs. SCE) eine Ein-Elektronen-Redoxwelle. Das entsprechende Peakpaar für $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ erscheint bei 0.206 V (vs. SCE) (Abb. 1 a); das

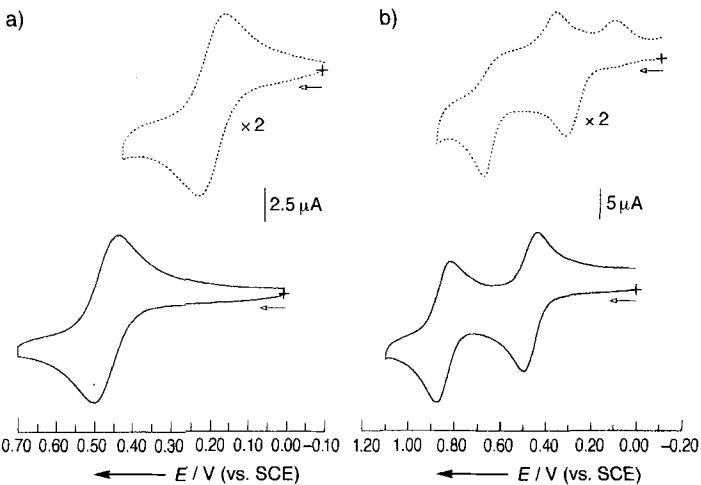
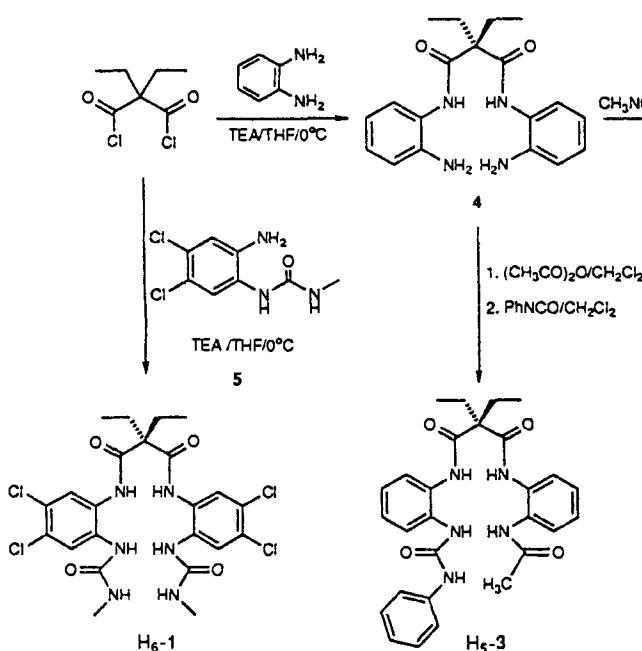


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramme des primären Oxidationsschritts der Komplexe $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ (—) und $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ (---) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.75 Vs^{-1} . b) Cyclovoltammogramme von $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ (—) und $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ (---) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2.0 Vs^{-1} . Bedingungen: Arbeitselektrode: gläserne Kohlenstoffelektrode, Hilfselektrode: Platin-draht, Referenzelektrode: gesättigte Kalomelelektrode (SCE), $0.1 \text{ M } \text{NBu}_4\text{PF}_6$ in CH_3CN . Unter diesen Bedingungen beträgt E° für das Paar Ferrocenium/Ferrocen $+0.42 \text{ mV}$.

Cyclovoltammogramm ist aber nur bei Vorschubgeschwindigkeiten von $>0.75 \text{ Vs}^{-1}$ nahezu reversibel. Geringere Geschwindigkeiten führen zu einem deutlichen Stromverlust im kathodischen Teil des Voltammogramms, was für eine chemische Reaktion mit einem Elektronentransfer (EC) charakteristisch ist. Der Redoxprozeß für $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ ist über den ganzen beobachteten Scanbereich (0.010 bis 2.0 Vs^{-1}) reversibel. Beim Übergang zu höheren Potentialen nimmt die Stabilität des Komplexes deutlich ab; bei 0.840 V (vs. SCE) beobachtet man eine Ein-Elektronen-Redoxwelle, die nur bei Vorschubgeschwindigkeiten $>1.0 \text{ Vs}^{-1}$ quasi-reversibel ist. $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ wird bei 0.650 V (vs. SCE) irreversibel oxidiert (Abb. 1 b). $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H-3})]^{2-}$ mit einer Acetamidoeinheit wird bei 0.385 V (vs. SCE) irreversibel oxidiert und ist bezüglich Oxidation der instabilste der Komplexe.

$[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ wird bei niedrigen Potentialen oxidiert, die oxidierten Produkt(e) aber neigen unter den Bedingungen des Cyclovoltammetrie-Experiments zur Zersetzung. Offensichtlich stellt $[\text{H}_2\text{-2}]^{4-}$ zwar eine für die Bildung von Metallkomplexen mit dem Metall in einer

hohen Oxidationsstufe ausreichende Elektronendichte zur Verfügung, kann aber die entstandenen Produkte nicht stabilisieren. In $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ tragen die Benzolringe des Liganden Chlorsubstituenten, und verglichen mit $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-2})]^{2-}$ ist das Oxidationspotential von $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$ um mehr als 0.25 V höher. Die Oxidation des Osmyl-Komplexes von $[\text{H}_2\text{-1}]^{4-}$ ist schwieriger, und für die Stabilisierung der Redoxprodukt(e) ist dieser Ligand deutlich besser geeignet. Folglich muß der Ligand sowohl eine starke Base als auch ein schwaches Reduktionsmittel sein, damit eine hochvalente Metallverbindung erhalten und stabilisiert werden kann. Es liegt nahe, diese Oxidationen, besonders die reversiblen Redoxprozesse in $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-1})]^{2-}$, auf Vorgänge am Metallzentrum, zu übertragen. (Dies wird unterstützt durch cyclovoltammetrische Untersuchungen an den



Schema 1. Synthese der verwendeten Liganden. TEA = Triethylamin.

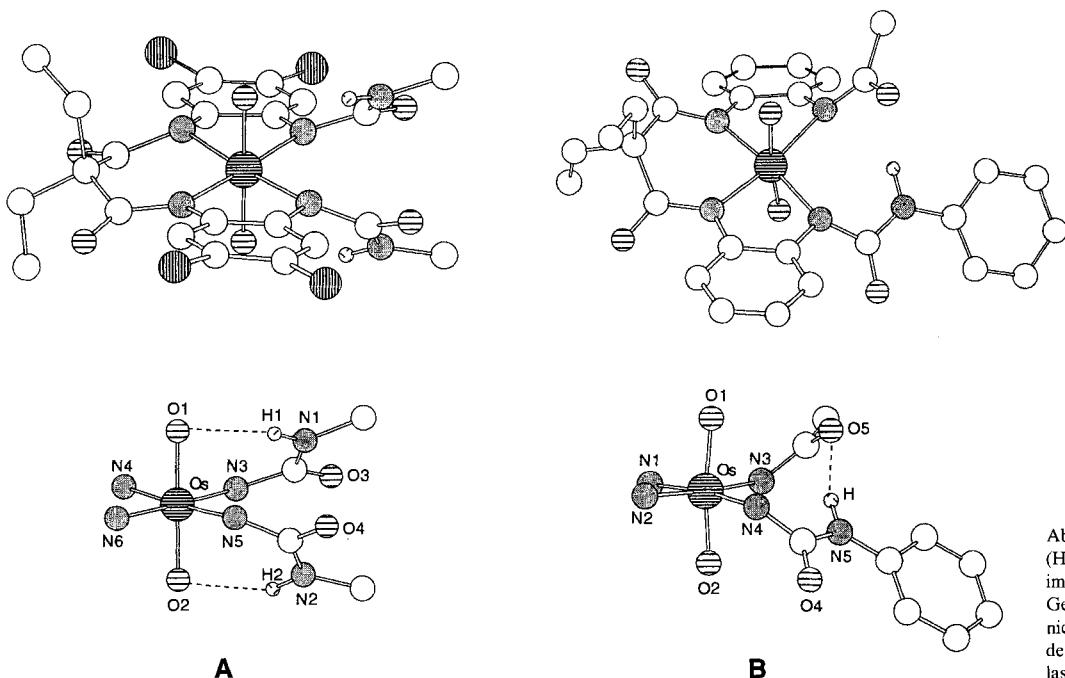


Abb. 2. Strukturen von $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}1)]^{2-}$ (A) und $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}3)]^{2-}$ (B) im Kristall. Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen und Wasserstoffatome, die nicht zur Amideinheit gehören, wurden der besseren Übersicht halber weggelassen.

freien Tetraamidatliganden; diese haben Oxidationspotentiale von >1.0 V (vs. SCE). Collins et al. haben jedoch gezeigt, daß in manchen Fällen die Redoxchemie von *N*-Arylamidato-Donorliganden nicht zu vernäglässigen ist^[17]. Somit sind weitere Experimente notwendig, um die Identität der Redoxpaare zweifelsfrei zu ermitteln.

Die Strukturen der Osmyl-Komplexe von $[\text{H}_6\text{-}1]$ und $[\text{H}_5\text{-}3]$ im Kristall wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht: In $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}1)]$ (Abb. 2A) liegt das Os^{VI}-Zentrum in der aus den vier N-Donorzentren der Amidatliganden der Bindungstasche gebildeten Ebene. Die mittlere Os-N-Bindungslänge beträgt $2.058(11)$ Å^[18]. Die erste Koordinationsphäre des Osmiumzentrums wird durch die beiden wie erwartet *trans*-ständigen Sauerstoffatome des Oxoliganden vervollständigt (der Winkel O1-Os-O2 beträgt $179.5(5)$ °). Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}1)]^{2-}$ zeigt auch die nahezu symmetrische Anordnung der C(O)NHMe-Seitenarme zu den

gegenüberliegenden Flächen der äquatorialen Koordinationsebene. Dreht man diese Einheiten um ≈ 34 ° relativ zu dieser Koordinationsebene, erhält man die für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidoeinheiten der Seitenarme und den Oxoliganden des Osmyl-Kations geeignete Konformation. Die Schweratomabstände N1-O1 und N2-O2 von 3.00 bzw. 3.01 Å liegen im Bereich von van-der-Waals-Bindungen, und die Winkel N-H-O_{Oxo} und Os-O_{Oxo}-N_{Harnstoff}, die zwischen 135 – 140 ° bzw. 88 – 93 ° liegen, beweisen das Vorliegen schwacher, intramolekularer Side-on-Wasserstoffbrückenbindungen. Die Koordination eines Oxometall-Kations an ein einzelnes Rezeptormolekül kann also über verschiedenartige Bindungen erreicht werden.

Um die Affinität dieser Liganden für Oxometall-Kationen zu vergrößern, müssen die Wechselwirkungen zwischen den Seitenarmen des Liganden in Betracht gezogen werden. Wie beeinflußt ein Seitenarm die Orientierung(en) einer benachbarten Wasserstoffbrückenbindung? Der unsymmetrische Komplex $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}3)]^{2-}$, in dem eine Harnstoffgruppe durch eine Acetamidogruppe ersetzt worden ist, wurde daher ebenfalls mit Röntgenbeugung untersucht. Die Struktur von $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}3)]^{2-}$ im Kristall^[19] zeigt, daß der einzelne Harnstoff-Seitenarm nicht gegen einen Oxoliganden des Osmyl-Kations gerichtet ist, sondern vielmehr über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit dem Acetamidorest wechselwirkt (Abb. 2B)^[21]. Die Bildung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Harnstoff und dem basischeren Carbonyl-Sauerstoffatom, führt zu einem achtgliedrigen Ring mit einem N5-O5 Abstand von 2.781 Å und einem N5-H-O5-Winkel von 160.9 °^[21]. Wie ¹H-NMR-spektroskopisch gezeigt, liegt diese Konformation auch in Lösung vor. Das Vorliegen der Harnstoff-Wasserstoffbrückenbindung wird auch ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt: Das Signal für das Wasserstoffatom der Harnstoffgruppe ist beim Komplex $[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}3)]^{2-}$ im Vergleich zu dem von $\text{H}_5\text{-}3$ deutlich tieffeldverschoben ($\Delta\delta = 1.74$ (CD₃CN) und $\Delta\delta = 0.575$ in [D₆]DMSO)^[22].

Fassen wir zusammen: Durch Kombination der zwischen Metallzentren und Stickstoffatomen deprotonierter Amide auftretenden starken σ -Bindungen mit schwachen Wasserstoffbrück-

Tabelle 1. Spektroskopische und analytische Daten der Osmyl-Komplexe.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}1)]$: ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS, Dikaliumsalz): $\delta = 8.58$ (s, 2 H; ArH), 8.50 (s, 2 H; ArH), 6.36 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.7$ Hz, 2 H; C(O)-NH), 2.63 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.7$ Hz, 6 H; C(O)-NH(CH₃), 1.99 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, 4 H; $-\text{CH}_2-$), 0.69 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 6 H; $-\text{CH}_3$). FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3395$ (s, br) (N-H, Harnstoff); 808 (s) (Os(O)₂ asym). Elementaranalyse (C₇₁H₆₆N₆P₂O₆Os): ber.: C 63.10, H 4.92, N 6.22; gef.: C 63.03, H 5.17, N 6.16.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{-}2)]$: ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): $\delta = 8.24$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz, 2 H; ArH), 8.20 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz, 2 H; ArH), 7.95 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5$ Hz, 8 H; ArH), 7.80 (m, 16 H; ArH), 7.72 (m, 16 H; ArH), 6.53 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 2 H; ArH), 6.46 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.7$ Hz, 2 H; C(O)-NH), 6.40 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 2 H; ArH), 2.60 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.5$ Hz, 6 H; C(O)-NH(CH₃), 2.00 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.6$ Hz, 4 H; $-\text{CH}_2-$), 0.67 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.1$ Hz, 6 H; $-\text{CH}_3$). FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3388$ (s, br) (N-H, Harnstoff), 817 (s) (Os(O)₂ asym). Elementaranalyse (C₇₁H₆₆N₆P₂O₆Os): C 63.10, H 4.92, N 6.22; gef.: C 63.03, H 5.17, N 6.16.

$\text{K}_2[\text{Os}(\text{O})_2(\text{H}-3)]$: ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): $\delta = 9.58$ (s, 1 H; C(O)-NH), 8.20 (m, 3 H; ArH), 7.74 (m, 2 H; ArH), 7.43 (d, 2 H; ArH), 7.20 (t, 2 H; ArH), 6.70 (m, 4 H; ArH), 2.39 (s, 3 H; C(O)-CH₃), 2.05 (nicht aufgelöstes q, 4 H; $-\text{CH}_2-$), 0.73 (t, 6 H; $-\text{CH}_3$). FT-IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 823$ (s), 842 (w) (Os(O)₂ asym.). Elementaranalyse ([C₂₈H₂₇K₂N₅O₆Os] · 3.0 H₂O): ber.: C 39.47, H 3.91, N 8.22; gef.: C 39.69, H 3.99, N 7.88. Das Vorliegen der Kristallwassermoleküle wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt.

kenbindungen erhält man Liganden, die das Osmyl-Kation stabilisieren. Da die elektronischen und strukturellen Merkmale dieser Systeme sich leicht verändern lassen, können für eine Vielzahl von Oxometall-Kationen passende Liganden maßgeschneidert werden. Durch Variation der Seitenarme können strukturell unterschiedliche Wasserstoffbrückendonoren systematisch untersucht werden.

Eingegangen am 7. November 1994 [Z 7453]

Stichworte: Chelatliganden · Komplexe mit Stickstoffliganden · Osmiumverbindungen · Wasserstoffbrücken

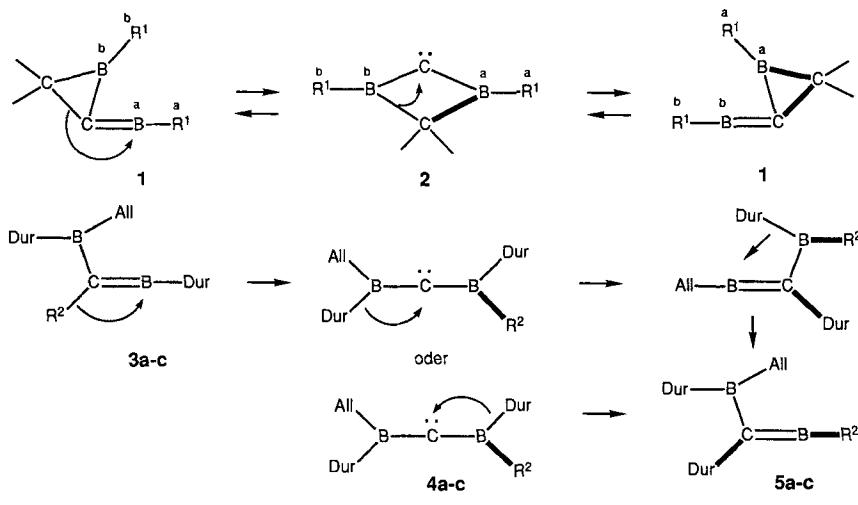
- [1] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020.
- [2] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.
- [3] A. Hamilton, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 821.
- [4] F. Diederich, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 813.
- [5] T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1249.
- [6] K.-S. Jeong, A. V. Mucheldorf, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6144.
- [7] T. S. Franczyk, K. R. Czerwinski, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8138.
- [8] A. S. Borovik, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 413.
- [9] T. M. Dewey, J. Du Bois, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1729.
- [10] G. E. Wunschell, C. Tetreau, D. Lavalette, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3346.
- [11] D. M. Rudkevich, W. Verboom, Z. Brzozka, M. J. Palys, W. P. R. V. Stauthamer, G. J. Van Hummel, S. M. Franken, S. Harkema, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341.
- [12] J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7031.
- [13] F. C. Anson, J. A. Christie, T. J. Collins, R. J. Coots, J. J. Furutani, S. L. Gipson, J. T. Keech, T. E. Kraft, B. D. Santarsiero, G. H. Spies, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4460–4472.
- [14] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637–5639.
- [15] T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708–4709.
- [16] T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8724.
- [17] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. S. Uffelman, T. L. Weinberger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4204–4210.
- [18] Kristalldaten für $(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{Os}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{-I})] \cdot 2\text{DMF}$ (dunkelrote Kristalle aus DMF/Ether): Raumgruppe $\overline{\text{P}\bar{1}}$. Zellkonstanten: $a = 12.268(2)$, $b = 13.053(3)$, und $c = 13.953(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 116.41(2)$, $\beta = 110.34(2)$, $\gamma = 92.91(2)^\circ$; $V = 1819.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. Von 8326 gesamtmelten unabhängigen Reflexen ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta(\text{max}) = 55^\circ$, -102°C) wurden 8187 beobachtet ($F_{0\text{obs}} > 3.0 \sigma(F)$). Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.025$ und $R_w = 0.031$ mit GOF = 1.416 verfeinert [20].
- [19] Kristalldaten für $\text{K}_2[\text{Os}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{-3})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dunkelrote Kristalle aus DMF/Ether): Raumgruppe $\text{P}bca$. Zellkonstanten: $a = 11.405(3)$, $b = 13.928(4)$, und $c = 49.358(8) \text{ \AA}$; $V = 7840(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Von 5759 gesammelten Reflexen ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta(\text{max}) = 45^\circ$, -98°C) (davon 5107 unabhängige Reflexe) wurden 3022 beobachtet ($F_{0\text{obs}} > 3.0 \sigma(F)$). Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.037$ und $R_w = 0.039$ mit GOF = 1.163 verfeinert [20].
- [20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] In der Festkörperstruktur von $[\text{Os}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{-3})]^{2-}$ tritt eine Wechselwirkung zwischen O_2 , O_5 und N_5 mit einem Kalium-Gegenion auf.
- [22] T. N. Sorrell, *Interpreting Spectra of Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1988, S. 24.

Diborylcarbene als reaktive Zwischenstufen doppelter 1,2-Umlagerungen mit niedrigen Aktivierungsenthalpien**

Matthias Menzel, Heinz-Jürgen Winkler, Tesfay Ablelom, Dirk Steiner, Stefan Fau, Gernot Frenking, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Karl Dimroth zum 85. Geburtstag gewidmet

Die leichte Topomerisierung von Boriranylidboranen **1**^[1] verläuft nach Rechnungen von Schleyer et al.^[2] über cyclische Diborylcarbene **2** als reaktive Zwischenstufen. Der Bruch je einer C-C- und C-B-Gerüstbindung (Schema 1, Pfeile, doppelte 1,2-Umlagerung) erfolgt unter sehr milden Bedingungen ($\Delta G^\ddagger = 11–13 \text{ kcal mol}^{-1}$).



$\text{R}^1 = \text{iBu}$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$, $\text{Dur} = 2,3,5,6\text{-Tetramethylphenyl}$
 $\text{R}^2 = \text{Me (a)}$, Et (b) , Neopentyl (c) $\text{All} = 1\text{-Alkyl-3,3-bis(trimethylsilyl)allyl}$

Schema 1. Der besseren Übersicht wegen sind π - und σ -Delokalisierungen in **1–5** nicht, durch 1,2-Umlagerung neu gebildete Bindungen fett gezeichnet.

Wir stellen hier leichte Isomerisierungen von Borylmethylenboranen **3a–c** zu **5a–c** vor, die sich über offenkettige Diborylcarbene **4a–c** als Zwischenstufen und analoge doppelte 1,2-Wanderungen von Substituenten (Schema 1, gebogene Pfeile) erklären lassen. Zur Stützung dieser Deutung haben wir MP2/6-31G*-Rechnungen für Tetramethylborylmethylenboran **3d** und Tetramethyldiborylcarbene **4d** durchgeführt.

Die Bildung der Allenylborylmethylenborane^[1b, 3] **3a–c** bei der Umsetzung von **1a** mit Alkinen lässt sich zwangsläufig über Cycloreversion (Schema 2, Pfeile) eines Vierrings in den Zwischenprodukten **6a–c** erklären. Deren leichte Bildung aus **7a–c**, den Primärprodukten^[4] der Reaktion von **1a** mit Alkinen, konnte kürzlich für die Umwandlung von **7a** in **6a** gezeigt werden^[5].

Auch aus **6a** entsteht bei 25°C zunächst **3a**, wie Abfangreaktionen^[6] belegen: Mit Aceton erhält man – wohl über das pri-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. M. Menzel, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, T. Ablelom, Dipl.-Chem. D. Steiner, Dipl.-Chem. S. Fau, Prof. Dr. G. Frenking, Prof. Dr. W. Massa, Fachbereich Chemie der Universität D-35032 Marburg, Telefax: Int. + 6421/28-8917

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