<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>-<sup>13</sup>COOH

Abb. 1. Biogenese von Maracin **1** aus [1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]Acetat. Der <sup>13</sup>C-markierte C2-Baustein wird durch einen Pfeil symbolisiert (Anfangspunkt: Methyl-C-Atom, Spitze: Carboxy-C-Atom).

Nach ersten Ergebnissen sind Maracin und Maracen *in vitro* auch gegen den Erreger der Tuberkulose aktiv ( $IC_{99} < 12.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ),<sup>[16]</sup> ob sie auch *in vivo* wirken, muß sich noch erweisen. Mit einer In-vitro-Toxizität von  $\geq 24 \mu\text{g mL}^{-1}$  gegen die Mäusefibroblasten-Linie L929 sind sie als wenig toxisch für höhere Organismen einzustufen und möglicherweise für eine medizinische Anwendung geeignet.

Eingegangen am 12. November 1997 [Z11152]

**Stichwörter:** Antibiotica · Myxobakterien · Naturstoffe · Strukturaufklärung · Alkinylether

- [1] G. Rasch, *Bundesgesundheitsblatt* **1996**, 9, 347–352.
- [2] *Tuberculosis – Pathogenesis, Protection, and Control* (Hrsg.: B. R. Bloom), ASM Press, Washington, DC, **1994**; P. Scheinert, *Biotec* **1997**, 1, 48–50.
- [3] T. P. Gillis, R. C. Hastings in *Encyclopedia of Microbiology*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Lederberg), Academic Press, New York, **1992**, S. 601–610.
- [4] C. M. Nolan, *J. Infect. Dis.* **1997**, 176, 748–751.
- [5] Die Trivialnamen Maracin und Maracen wurden vom Fundort des Stammes Soce880, Massai Mara (Kenia), abgeleitet.
- [6] Neben den Hauptkomponenten wurden folgende Nebenbestandteile isoliert: Soce880: Maracin B (95 mg, 19,20-Dihydroderivat von **1**), Maracin C (15 mg, (17Z)-Isomer von **1**), Maracin D (20 mg, (17Z)-Isomer von Maracin B), Maracin E (3 mg, (4Z)-Isomer von Maracin B); Soce1128: Maracen B (186 mg, 19,20-Dihydroderivat von **2**), Maracen C (66 mg, (17Z)-Isomer von **2**), Maracen D (62 mg, (17Z)-Isomer von Maracen B).
- [7] Die Kopplungskonstante  $J_{4\text{H},5\text{H}}$  beträgt im Fall des *cis*-Vinylethers (Maracin E)<sup>[6]</sup> 5.7 Hz.
- [8] a) Vgl. den Wert von 216.5 Hz in Ethoxyacetylen: Lit.<sup>[8c]</sup>, S. 151; b) (7Z)-**2**:  $\delta(8\text{-H}) = 5.23$  (ber.); Lit.<sup>[8c]</sup>, S. 118), 5.14 (gef.); (7E)-**2**:  $\delta(8\text{-H}) = 4.88$  (ber.); Lit.<sup>[8c]</sup>, S. 118), 5.02 (gef.); c) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [9] Die Umsetzung von **1** mit LiCl (Überschuß) in Essigsäure lieferte in 3 h bei Raumtemperatur eine Mischung von (7E)-**2** und (7Z)-**2** in einer Ausbeute von 35 %.
- [10] Vgl. P. J. Stang, V. V. Zhdankin in *Supplement C2: The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups* (Hrsg. S. Patai), Wiley, New York, **1994**, S. 1146–1147; die Umsetzung von **2** mit Lithiumdiisopropylamid in THF lieferte in 30 min bei 0 °C **1** in 20 % Ausbeute.
- [11] **3** (nur von **1** abweichende Daten): IR (KBr):  $\nu = 1749, 1711, 1676, 1150 \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.41$  (überlagert, 1H, 4-H), 7.12 (d,  $J = 12.4 \text{ Hz}$ , 1H, 5-H), 2.39 (ü, 2H, 8-H), 1.70 (quint.,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H, 9-H), 2.08 (q,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H, 10-H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 112.8$  (C-4), 136.5 (C-5), 170.9 (C-7), 33.4 (C-8), 24.5 (C-9), 26.4 (C-10); DCI-MS (NH<sub>3</sub>): *m/z* 317.1715 (ber. für  $[M - H]^-$ : 317.1753).
- [12] J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1958**, 77, 1153.
- [13] T. Galliard, D. R. Phillips, *Biochem. J.* **1972**, 129, 743–753; L. Crombie, D. O. Morgan, E. H. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 567–575; Z.-D. Jiang, W. H. Gerwick, *Lipids* **1997**, 32, 231–235.

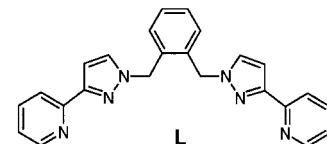
- [14] H. Hock, S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, 77, 257.
- [15] C. Xu, X. Sun, J. Yang, D. Yu, Q. Li, Y. Zhang, S. Dou, *Yaoxue Xuebao* **1986**, 21, 772 [*Chem. Abstr.* **1986**, 106, 135232e].
- [16] Tuberculosis Antimicrobial Acquisition & Coordinating Facility des National Institute of Allergy and Infectious Diseases, Birmingham, AL, USA; Rifampicin weist in diesem Test einen  $IC_{98}$ -Wert von  $0.25 \mu\text{g mL}^{-1}$  auf.

## Anionengesteuerter Aufbau eines supramolekularen Käfigkomplexes\*\*

James S. Fleming, Karen L. V. Mann, Charles-Antoine Carraz, John C. Jeffery, E. Psillakis, Jon A. McCleverty\* und Michael D. Ward\*

Ein aktuelles Ziel in der supramolekularen Koordinationschemie ist es, zu verstehen, wie der Selbstorganisationsprozeß zwischen labilen Metallionen und flexiblen mehrzähnigen Liganden gesteuert wird.<sup>[1–11]</sup> In einigen Fällen kann der Verlauf der Selbstorganisation durch Verwendung relativ starrer Liganden gesteuert werden, bei denen die Symmetrie der Anordnung von Bindungsstellen nur ein Ergebnis des Selbstorganisationsprozesses mit einem Metallion einer vorgegebenen stereoelektronischen Präferenz zuläßt. Dieser Ansatz wird durch zahlreiche „molekulare Gitter“<sup>[2]</sup> veranschaulicht sowie durch einige tetraedrische Komplexe, die von Saalfrank et al.<sup>[3]</sup> sowie Raymond et al.<sup>[4]</sup> hergestellt wurden. In anderen Fällen können aus einer Metall/Ligand-Kombination zwei oder mehr unterschiedliche Strukturen entstehen, in denen alle Komponenten die gleiche Stöchiometrie aufweisen (nach Lehn eine „virtuelle kombinatorische Bibliothek“).<sup>[5–7]</sup> Welches Produkt in solchen Fällen entsteht, ist daher oft unmöglich vorherzusagen und kann von subtilen Faktoren wie Stapel-Wechselwirkungen zwischen Liganden<sup>[8]</sup> und der Mithilfe von nichtkovalent gebundenen Anionen<sup>[7, 9, 11]</sup> oder Kationen<sup>[3, 10]</sup> im resultierenden Aggregat abhängen.

Hier beschreiben wir die Komplexe  $[\text{Co}_4\text{L}_6][\text{BF}_4]_8$  **1** und  $[\text{Ni}_2\text{L}_3][\text{BF}_4]_4$  **2** mit dem neuen Liganden **L**, der zwei zweizähnige, durch einen *o*-Xylol-Spacer getrennte Pyridylpyrazol-Bindungsstellen aufweist.<sup>[12]</sup> Die beiden Komplexe haben



die gleiche Metall-Ligand-Stöchiometrie, aber verschiedene Strukturen. In Anbetracht der sehr ähnlichen Eigenschaften

[\*] Prof. J. A. McCleverty, Dr. M. D. Ward, Dr. J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, Dr. J. C. Jeffery, Dr. E. Psillakis  
School of Chemistry, University of Bristol  
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 117-929-0509  
E-mail: mike.ward@bristol.ac.uk

[\*\*] Wir danken dem Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) für die finanzielle Unterstützung.

der Metallionen (Größe, Ladung und Bevorzugung der oktaedrischen Koordination) ist dies überraschend. Der Ligand L wurde einfach durch Reaktion von 3-(2-Pyridyl)pyrazol mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol hergestellt.<sup>[11]</sup> Wegen seiner vier Donor-Atome schien es wahrscheinlich, daß sich mit Co<sup>II</sup> und Ni<sup>II</sup> Verbindungen der allgemeinen Formel [M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>] bilden würden. Eine Verbindung, deren Analyse die Summenformel [Co<sub>2</sub>L<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub> ergab, war leicht erhältlich,<sup>[13]</sup> doch das Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrum (Abb. 1) wies auf eine vierkernige [Co<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>8+</sup>-Spezies hin, zusammen mit einer variierenden Zahl von [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen.

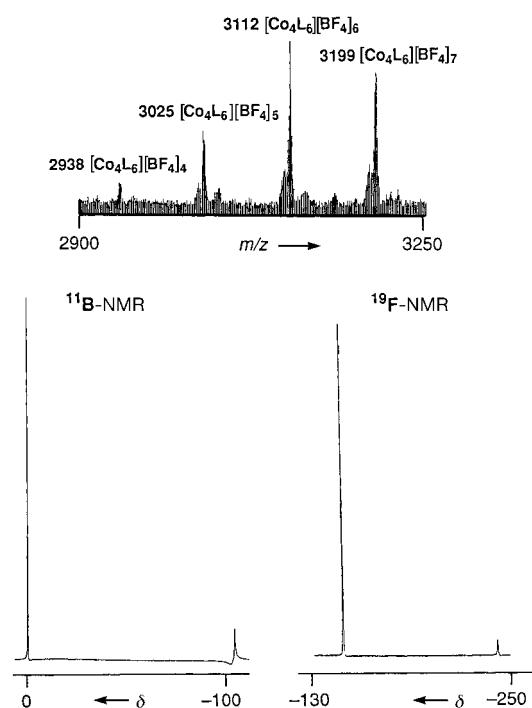


Abb. 1. Oben: Teil des FAB-Massenspektrums (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix) von **1**. Unten:  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **1** ( $\text{MeCN}$ , Raumtemperatur); chemische Verschiebungen bezogen auf  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CFCl}_3$ .

Die Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 2 und 3) ergab, daß es sich um einen tetraedrischen Komplex handelt, in dem die Metallionen die Spitzen eines Tetraeders besetzen und die Liganden als Brücke zwischen zwei Metallionen über einer Tetraederkante dienen.<sup>[14]</sup> Eine mehrfache  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkung zwischen den Liganden ist offensichtlich (Abb. 2). Jedes Co<sup>II</sup>-Ion ist somit pseudo-okaedrisch koordiniert von je einem zweizähnigen Arm der drei Liganden. Die Co-N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.11–2.21 Å ( $\varnothing$  2.151 Å), was typisch für High-spin-Co<sup>II</sup>-Komplexe ist. Der Komplex-Einheit ist keine Symmetrie auferlegt, und die Co-Co-Abstände (alle unterschiedlich) betragen zwischen 8.98 und 10.07 Å. Diese Adamantan-artige Topologie ist identisch mit der anderer Komplexe, bei denen sechs zweifach zweizähnige Liganden die Kanten eines Tetraeders aus Metallionen verbrücken.<sup>[3, 4]</sup> Das Kation von **1** ist achtfach positiv geladen, und die Ladung wird von acht [BF<sub>4</sub>]<sup>−</sup>-Ionen ausgeglichen, von denen sich eines innerhalb des Tetraederhohlraums befindet. Zwar kann [BF<sub>4</sub>]<sup>−</sup> schwach koordinierend

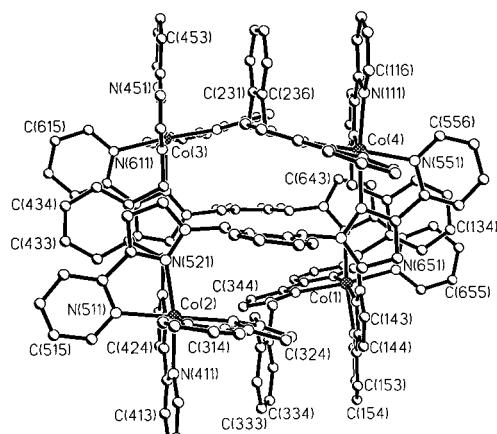


Abb. 2. Struktur des Kations von **1**·17.5H<sub>2</sub>O im Kristall (das zentrale [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Man erkennt die Stapelwechselwirkungen zwischen den Liganden.

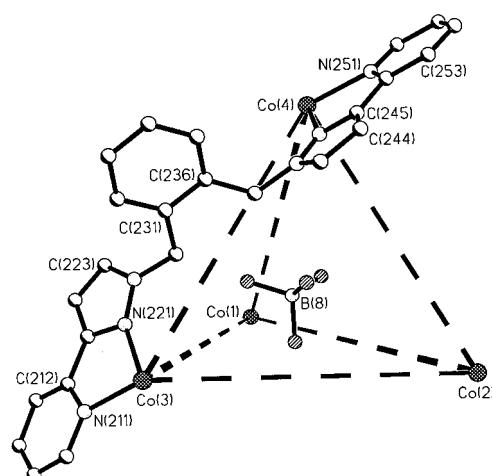


Abb. 3. Ansicht einer Teilstruktur von **1** aus einer anderen Perspektive. Hervorgehoben sind die tetraedrische Anordnung der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen, die kantenverbrückende Bindungsweise der Liganden und die Orientierung des zentralen  $[\text{BF}_4]^-$ -Ions.

wirken,<sup>[15]</sup> doch ist klar zu erkennen, daß der Einschluß in diesem Fall nicht schwachen Co-F-Wechselwirkungen zugeschrieben werden kann: Jedes Fluoratom des eingeschlossenen Anions ist auf den Mittelpunkt einer Dreiecksfläche des  $\text{Co}_4$ -Tetraeders ausgerichtet und nicht auf die Tetraederspitzen, d. h. die Co-Zentren, die ohnehin koordinativ abgesättigt sind.

Es gibt viele Beispiele, bei denen die Gegenionen in den zentralen Hohlräumen von diskreten Polyoxometallat-Clustern eingeschlossen sind, wodurch supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen gebildet werden,<sup>[16]</sup> doch werden diese Anordnungen oft durch koordinative Bindungen oder H-Brücken unterstützt. Zwischen dem  $[Co_4L_6]^{8+}$ -Ion und dem eingeschlossenen  $[BF_4]^-$ -Ion gibt es keine derartigen Wechselwirkungen, und in dieser Hinsicht ähnelt **1** kürzlich beschriebenen zweidimensionalen Molekülringen, die Anionen im zentralen „kreisförmigen“ Hohlraum festhalten.<sup>[7, 9]</sup> Ein ebenfalls tetraedrischer Komplex, in dem ein  $[BF_4]^-$ -Ion eingeschlossen ist, wurde von Hüttner et al. beschrieben.<sup>[11]</sup> Die Anordnung scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß

der Gast gut in den Hohlraum des Wirtes paßt, und vermutlich sind mit dem Einschluß günstige elektrostatische Effekte verbunden. Wir weisen darauf hin, daß kristallines **1** in hoher Ausbeute gebildet wird und alle Kristalle vom selben Habitus sind. Es gibt keine Hinweise darauf, daß im Festkörper unterschiedliche Produkte vorliegen.

Die Elementaranalyse des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **2** ergab ebenfalls die Summenformel [Ni<sub>2</sub>L<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub>.<sup>[13]</sup> Sein FAB-Massenspektrum lieferte aber anders als bei **1** keine Anzeichen für die Bildung eines vierkernigen [Ni<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]-Komplexes; der Peak für die höchste Masse entsprach nur einer zweikernigen [Ni<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]-Verbindung. Die Struktur von **2** im Kristall (Abb. 4) bestätigte die Formel [Ni<sub>2</sub>L<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub>: Ein Ligand verbindet die

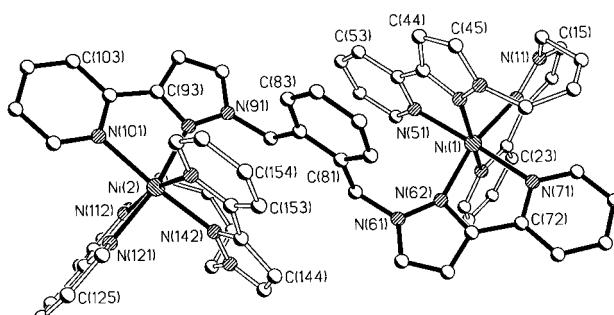


Abb. 4. Struktur der [Ni<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>-Einheit von **2** im Kristall. Die Bindungen der terminalen Liganden sind weiß dargestellt, und vier von ihren C-Atomen (C(3)–C(6) der zentralen Phenylringe) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

zwei Metallionen als eine doppelt-zweizähnige Brücke, und zwei endständige Liganden koordinieren als vierzählige Chelatliganden an je ein (pseudo-oktaedrisches) Metallion. Die Ni-N-Abstände betragen 2.05–2.13 Å. Die Struktur ist eine ungewöhnliche Alternative zur Tripelhelix, die von vielen [M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]-Komplexen bekannt ist, und sie ähnelt der Struktur des Fe<sup>III</sup>-Komplexes des vierzähligen Siderophors Alkilagin, der kürzlich beschrieben wurde.<sup>[17]</sup>

Die Bildung von zwei so unterschiedlichen Strukturen aus sehr ähnlichen Metallionen wäre einfach zu erklären, wenn es in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen gäbe und sich dieses Gleichgewicht bei der Kristallisation völlig zur einen oder anderen Seite verschieben würde.<sup>[5–7]</sup> Dann wäre das Verhalten beider Komplexe in Lösung ähnlich. Die <sup>11</sup>B- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von **1** in CD<sub>3</sub>CN (Abb. 1) enthalten beide zwei Peaks; einen größeren, dessen Position genau freiem [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup> entspricht ( $\delta(^{11}B) = -1$ ,  $\delta(^{19}F) = -150$ ), und einen kleineren bei viel höherem Feld ( $\delta(^{11}B) = -105$ ,  $\delta(^{19}F) = -242$ ).<sup>[18]</sup> Diese kleineren Peaks können keinem Zersetzungsprodukt von [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup> zugeordnet werden. Bemerkenswerterweise kommen sie weder im Spektrum des von uns verwendeten NaBF<sub>4</sub> noch in dem von **2** vor, sie treten aber im Spektrum von **1** auch bei mehrmaliger Wiederholung des Experiments auf. Diese Peaks ordnen wir daher dem im Hohlraum des paramagnetischen, tetraedrischen Komplexes eingeschlossenen [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup>-Ion zu. Sofern überhaupt ein Austausch gegen die freien Anionen stattfindet, verläuft er auf der NMR-Zeitskala sehr langsam (die beiden Signale bleiben bis mindestens 70 °C unverändert).

Die Electrospray-Massenspektren der Lösungen von **1** und **2** in MeCN entsprechen den FAB-Spektren. Bei **1** gibt es bei  $m/z = 1555$ , 1008 bzw. 734 Peaks, die der Reihe [Co<sub>4</sub>L<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>x</sub>]<sup>(8-x)+</sup> entsprechen ( $x = 6, 5, 4$ ). Von diesen Peaks ist vor allem der bei  $m/z = 1008$  (für [Co<sub>4</sub>L<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>) von Bedeutung, da keine einfache Kombination von Metall, Ligand, Anion und Ladung denselben  $m/z$ -Wert ergeben kann. Im Gegensatz dazu war bei **2** der einzige signifikante Peak bei  $m/z = 1294$ , was [Ni<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> entspricht. Die NMR-spektroskopischen und ES-massenspektrometrischen Daten führen beide zum Schluß, daß der Kern von **1** in Lösung weitgehend unverändert bleibt (eine Teildissoziation kann nicht ausgeschlossen werden), und daß sich kein solcher tetraedrischer Komplex in Lösung bildet, wenn Co<sup>II</sup> durch Ni<sup>II</sup> ersetzt wird.

Es gibt also keine einfache Erklärung dafür, daß die Zusammenlagerung der Komplexe von L mit Co<sup>II</sup> und Ni<sup>II</sup> so unterschiedlich verläuft. Da wir aber keinen [M<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>8+</sup>-Kern ohne ein eingeschlossenes [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup>-Ion isolieren oder nachweisen konnten und kein Austausch von freien und eingeschlossenen [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup>-Ionen NMR-spektroskopisch nachweisbar ist, kommen wir zu dem Schluß, daß das eingeschlossene Anion ein wesentlicher Teil der Struktur ist. Dies spricht dafür, daß das Anion in **1** als Templat wirkt, um das sich die vier Metallionen und sechs Liganden anordnen, und daß sich ohne diesen Templateffekt einfachere zweikernige Verbindungen wie **2** bilden.

Eingegangen am 1. Dezember 1997 [Z11213]

**Stichwörter:** Brückenliganden • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Templantsynthese • Übergangsmetalle

- [1] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; c) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005; d) A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 15.
- [2] a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284; b) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *ibid.* **1997**, *109*, 1929 bzw. **1997**, *36*, 1842; c) J. C. Jeffery, P. L. Jones, K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. A. McCleverty, M. D. Ward, C. M. White, *Chem. Commun.* **1997**, 175; d) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *ibid.* **1997**, 2231.
- [3] a) R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2209; b) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *ibid.* **1994**, *106*, 1697 bzw. **1994**, *33*, 1621.
- [4] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084.
- [5] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99.
- [6] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323.
- [7] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838.
- [8] N. Yoshida, K. Ichikawa, *Chem. Commun.* **1997**, 1091.
- [9] P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361.
- [10] a) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345; b) M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264.
- [11] S. Mann, G. Hüttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808.

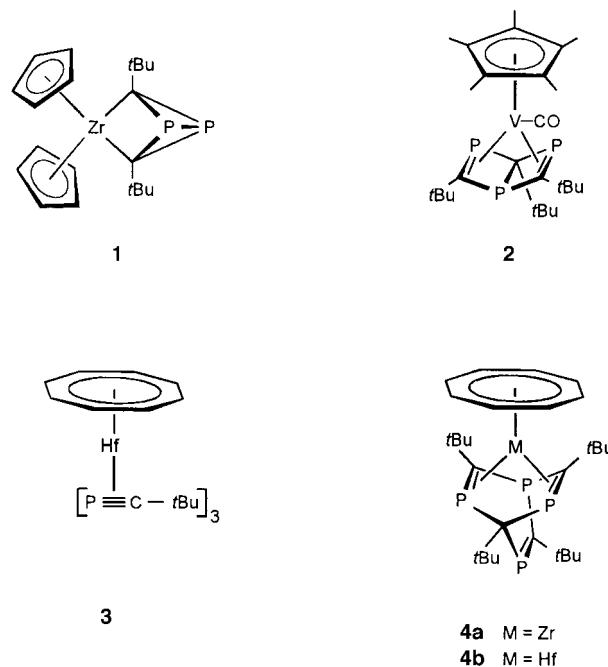
- [12] Eine Mischung aus 1,2-Bis(brommethyl)benzol (5.5 g, 20.9 mmol), 3-(2-Pyridyl)pyrazol<sup>[15]</sup> (6.4 g, 44.1 mmol), Toluol (200 mL), *n*Bu<sub>4</sub>NOH (1 mL einer 40proz. wäßrigen Lösung) und Natronlauge (14.9 g NaOH in 35 mL H<sub>2</sub>O) wurde unter starkem Rühren 24 h auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase abgetrennt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Die Entfernung des Lösungsmittels lieferte ein Öl, aus dem durch Kristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O ein farbloses Pulver (L) erhalten wurde (Ausbeute: 6.7 g, 82%). EI-MS: *m/z*: 392. Zufriedenstellende elementaranalytische und NMR-spektroskopische Daten wurden erhalten.
- [13] **1** und **2**: Die Reaktion von L (0.24 mmol) mit dem jeweiligen Metall(II)acetathdrat (0.16 mmol) in MeOH (5 mL) führte nach 1 h zu einer hellorangefarbenen (Co) oder blauen Lösung (Ni). Nach Zugabe einer wäßrigen NaBF<sub>4</sub>-Lösung fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert, mit MeOH gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Dabei wurden die Komplexe in 80–90% Ausbeute erhalten. Für beide wurden zufriedenstellende C,H,N-analytische Daten erhalten.
- [14] Kristallstrukturanalysen: a) **1**·17.5H<sub>2</sub>O:<sup>[14c]</sup> orangefarbener Block, 0.25 × 0.15 × 0.15 mm; C<sub>144</sub>H<sub>155</sub>B<sub>8</sub>Co<sub>4</sub>F<sub>32</sub>N<sub>36</sub>O<sub>175</sub>, triklin, Raumgruppe P1; *a* = 16.827(3), *b* = 18.909(4), *c* = 25.381(3) Å,  $\alpha$  = 87.22(2),  $\beta$  = 84.723(14),  $\gamma$  = 86.74(2)°; *V* = 8021(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.491 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 0.518 mm<sup>-1</sup>. 20911 Reflexe für  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$  ( $R_{\text{int.}}$  = 0.078). Die Verfeinerung von 2197 Parametern mit 12 Restraints (bezogen auf die thermischen Parameter einiger der [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen) ergab *R*<sub>1</sub> = 0.0745 und *wR*<sub>2</sub> = 0.2300; max./min. Restelektronendichte 1.06/−0.69 e Å<sup>-3</sup>. Neben dem Komplex-Kation und den Gegenionen enthält jede asymmetrische Einheit 17.5 Wassermoleküle. Diese bilden ein Netz aus H-Brücken, in dem auch die [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen enthalten sind. b) **2**·3MeCN·Et<sub>2</sub>O·1.5H<sub>2</sub>O: blauer Block, 0.2 × 0.1 × 0.1 mm; C<sub>82</sub>H<sub>82</sub>B<sub>4</sub>F<sub>16</sub>N<sub>21</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub>, triklin, Raumgruppe P1; *a* = 10.839(2), *b* = 19.030(5), *c* = 21.800(8) Å,  $\alpha$  = 92.61(2),  $\beta$  = 91.61(3),  $\gamma$  = 101.83(2)°; *V* = 4393(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.411 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 0.522 mm<sup>-1</sup>. 8192 Reflexe mit  $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$  ( $R_{\text{int.}}$  = 0.139). Die Verfeinerung von 1185 Parametern mit 1764 Restraints ergab *R*<sub>1</sub> = 0.0840 und *wR*<sub>2</sub> = 0.2445; max./min. Restelektronendichte 0.55/−0.39 e Å<sup>-3</sup>. Der Kristall lieferte nur schwache Reflexe. Zur Verfeinerung wurden daher folgende Einschränkungen vorgenommen: 1. Alle Arenringe wurden als planar angenommen. 2. In den [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen wurden alle B-F-Bindungslängen und F-F-Abstände als ähnlich angenommen. 3. Thermische Parameter benachbarter Atome wurden als ähnlich angenommen. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100861“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] A. S. Batsanov, P. Hubberstey, C. E. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3189.
- [16] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [17] Z. Hou, C. J. Sunderland, T. Nishio, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5148.
- [18] Das Verhältnis der Integrale für die Peaks, die dem eingeschlossenen und den freien [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen im <sup>11</sup>B- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum entsprechen, beträgt nicht genau 1:7; dies liegt an der langsameren Relaxation der freien [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen und am Paramagnetismus des tetraedrischen Käfigs von **1**.

## Neuartige Reaktionen von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von *tert*-Butylimido-vanadium(V)-Komplexen: einfache Synthese von 3-Aza-1,2,4,6-tetraphosphaquadricyclanen und 1,3,5-Triphosphabenzolen\*\*

Frank Tabellion, Anja Nachbauer, Stefan Leininger, Christoph Peters, Manfred Regitz\* und Fritz Preuss\*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen unter Einbau von Metallkomplexfragmenten in die Reaktionsprodukte haben die Entwicklung der Phosphaalkinchemie entscheidend mitbestimmt.<sup>[1]</sup> Signifikante Stationen sind die Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **5a** zum tricyclischen Zirconiumkomplex **1**,<sup>[2]</sup> die Cyclotrimerisierung zu den Vanadium- bzw. Hafniumkomplexen **2**<sup>[3]</sup> und **3**<sup>[4]</sup> sowie die Bildung



der Zirconium- und Hafniumkomplexe **4**<sup>[5]</sup> durch Cyclotetramerisierung. Die Abspaltungen der Metallkomplexfragmente von **1**, **3** und **4** verlaufen erfolgreich mit Hexachlorethan und liefern jeweils *t*Bu-substituiertes 1,3,5,7-Tetraphosphacuban (erneute Cyclodimerisierung des Restmoleküls),<sup>[6]</sup> 1,3,5-Triphosphabenzol **14a**<sup>[4]</sup> bzw. 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen,<sup>[5]</sup> während die Umsetzung von **2** mit dem gleichen Reagens

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Prof. Dr. F. Preuss, Dipl.-Chem. F. Tabellion, Dr. A. Nachbauer, Dr. S. Leininger, Dipl.-Chem. C. Peters  
Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Fax: (+49) 631-205-3921  
E-mail: regitz@rhrk.uni-kl.de

[\*\*] Phosphorverbindungen, 126. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 125. Mitteilung: M. Schmitz, R. Göller, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 227–235.