

- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [4] a) 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; b) R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünnemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *ibid.* **1996**, 108, 2350 bzw. **1996**, 35, 2206; c) J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 277; d) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2782; e) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283.
- [5] a) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1507; b) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *ibid.* **1996**, 108, 2983 bzw. **1996**, 35, 2808.
- [6] a) A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5329; b) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328, zit. Lit.
- [7] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2068.
- [8] a) L. Coghi, M. Lanfranchi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 69; b) T. Tada, Y. Kushi, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1063; c) P. Lemoine, M. Chiadmi, V. Bissery, A. Tomas, B. Viossat, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 1430; d) R. O. C. Hart, S. G. Bott, J. L. Atwood, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 894.
- [9] K. Chakrabarty, T. Kar, S. P. Sen Gupta, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 2065.
- [10] a) A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 329; b) A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 97.
- [11] Kristallstrukturanalysen: **1**:  $[\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_{32}\text{Ni}_6\text{S}_8][\text{Cl}]_4 \cdot 10\text{MeOH}$ ,  $M_r = 1751.8$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 18.971(4)$ ,  $b = 15.523(2)$ ,  $c = 25.555(3)$  Å,  $\beta = 104.03(2)^\circ$ ,  $V = 7301(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3616$ . Dunkelgrüne Rhomben, Kristallabmessungen  $0.83 \times 0.60 \times 0.47 \text{ mm}$ . **2**:  $[\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_{32}\text{Ni}_6\text{S}_8][\text{Br}]_4 \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ ,  $M_r = 1827.5$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 19.045(5)$ ,  $b = 15.862(6)$ ,  $c = 25.771(7)$  Å,  $\beta = 103.88(2)^\circ$ ,  $V = 7558(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.61 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 38.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3672$ . Grünen, tafelförmige Rhomben, Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.13 \times 0.04 \text{ mm}$ . Bei 203 K wurden für **1(2)** auf einem Siemens-P4/PC-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durch  $\omega$ -Scans 12800 (6955) unabhängige Reflexe aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. Bei **1** wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, doch bei **2** wurden wegen der geringen Menge der beobachteten Daten nur die Nickel-, Brom- und Schwefelatome anisotrop verfeinert. Für **1** wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur (beruhend auf  $\psi$ -Scans) durchgeführt. Die  $R$ -Werte in der abschließenden  $\Delta F$ -Karte waren  $R_1 = 0.047$  (0.093) und  $wR_2 = 0.097$  (0.193) für 9103 (3153) unabhängige beobachtete Reflexe [ $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ ,  $2\theta \leq 50^\circ$  ( $40^\circ$ )] und 971 (444) Parameter für **1** bzw. **2**. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101043“ 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).
- [12] A. Chiesi, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1971**, 1, 285.

## Neutronenbeugung an $[\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3] \cdot 0.5 \text{ Al}_2\text{Me}_6$ bei 100 K: ein erster detaillierter Blick auf eine verbrückende Methylgruppe mit trigonal-bipyramidalem Kohlenstoffatom\*\*

Wim T. Klooster, Roy S. Lu, Reiner Anwander, William J. Evans,\* Thomas F. Koetzle\* und Robert Bau\*

Fünffach koordinierter Kohlenstoff ist eine Ausnahmeerscheinung und kommt nur in Form verbrückender Alkylgruppen<sup>[1]</sup> oder in einigen seltenen Fällen eingelagert in Metallcluster-Komplexen<sup>[2]</sup> vor. Obwohl schon einige Verbindungen mit verbrückenden Alkylgruppen strukturell charakterisiert wurden,<sup>[3–15]</sup> konnten in diesen Röntgenbeugungsuntersuchungen die Wasserstoffatome an solchen Brücken nicht immer lokalisiert werden. Wir stellen hier die erste Verbindung mit einer verbrückenden Methylgruppe vor, die durch Neutronenbeugung strukturell charakterisiert wurde,<sup>[4]</sup> und zeigen, daß die Methylgruppe eine verzerrt trigonal-bipyramidale Geometrie einnimmt.

Die Titelverbindung **1** ist der Heterodimetallkomplex  $[\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3]$ , der als Cokristall mit  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  isoliert wurde<sup>[8]</sup> und dessen Metallzentren (intramolekular) über Methylgruppen unsymmetrisch verbrückt sind. Schwach purpurfarben-blaue Kristalle von **1** wurden durch Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  im Überschuß mit  $[\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$ <sup>[8]</sup> erhalten und aus Hexan umkristallisiert. Wegen der Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit der Probe (Zersetzung oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$ ) waren der Transport und die Präparation der Kristalle für das Neutronenbeugungsexperiment eine Herausforderung.<sup>[16]</sup> Die Präparation wurde in einer speziell konzipierten sauerstofffreien Kältekammer durchgeführt: Ein Kristall mit einem Volumen von ca.  $1.0 \text{ mm}^3$  wurde in einem unter Helium verschlossenen Aluminiumtiegel für das Neutronenbeugungsexperiment auf 100 K gekühlt. Insgesamt wurden 4535 Reflexe gesammelt. Die Strukturverfeinerung von 4013 unabhängigen  $F_o^2$ -Werten ergab basierend auf  $3\sigma$ -Daten  $R = 0.142$  und  $R_w = 0.139$ .<sup>[17]</sup> Trotz dieser (wegen der

[\*] Prof. Dr. W. J. Evans

Department of Chemistry, University of California at Irvine  
Irvine, CA 92697 (USA)  
E-mail: wevans@uci.edu

Dr. T. F. Koetzle, Dr. W. T. Klooster  
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory  
Upton, NY 11973 (USA)  
E-mail: koetzle@chm.chm.bnl.gov

Prof. Dr. R. Bau, R. S. Lu  
Department of Chemistry, University of Southern California  
Los Angeles, CA 90089 (USA)  
Fax: (+1) 213-740-0930  
E-mail: bau@chem1.usc.edu

Dr. R. Anwander  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
München, D-85747 Garching  
E-mail: anwander@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, von der Division of Chemical Sciences of the Office of Basic Energy Sciences, vom Department of Energy sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken C. Koehler III und D. M. DeCoster für die technische Unterstützung.

geringen Kristallgröße und möglicherweise teilweisen Zersetzung während der schwierigen Präparation der Kristalle) verhältnismäßig großen *R*-Werte sind die endgültigen geometrischen Parameter (Abstände und Winkel mit ihren jeweiligen Standardabweichungen) recht aussagekräftig.

Die Molekülstruktur von **1** (Abb. 1)<sup>[17]</sup> zeigt deutlich die sechsfache Koordination des Nd-Zentrums durch C-Atome. Jede AlMe<sub>4</sub>-Einheit koordiniert das zentrale Nd-Atom über

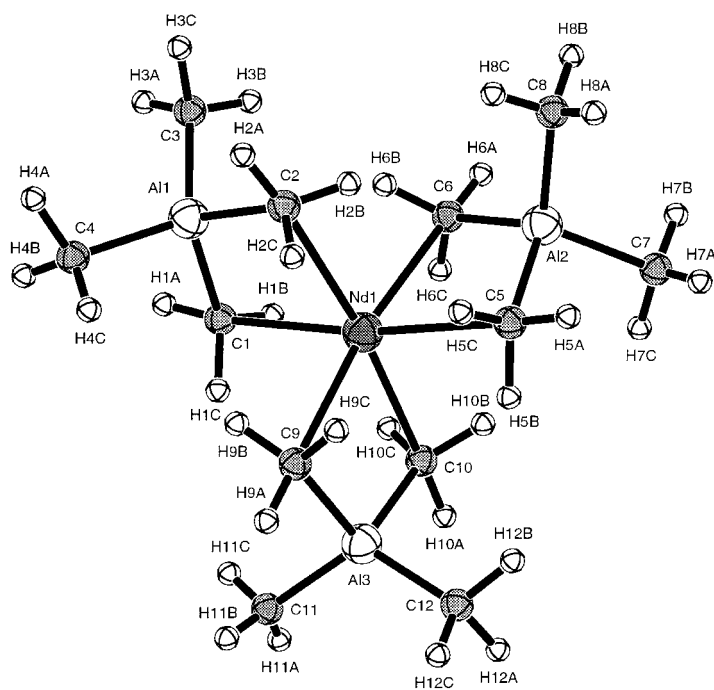


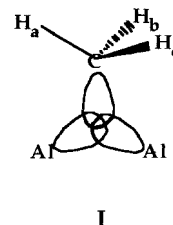
Abb. 1. Die durch Einkristall-Neutronenbeugungsanalyse bestimmte Molekülstruktur von [Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. Jede Methylgruppe ist so orientiert, daß ein H-Atom (im Bild mit H1A, H2A etc. bezeichnet) nahezu *trans*-ständig zum Nd-Atom ist. Mittlere Abstände [Å] und Winkel [°]: Nd-C 2.598(11), Nd-H 2.649(13), Nd-Al 3.138(10), Al-C (Brücke) 2.087(11), Al-C (terminal) 2.006(11), C-H<sub>a</sub> 1.09(1), C-H<sub>b,c</sub> 1.08(1); Nd-C-H<sub>a</sub> 173.8(8), H<sub>b</sub>-C-H<sub>c</sub> 107.4(9), Al-C-H<sub>b,c</sub> 123.2(9), Nd-C-Al 83.4(4), Nd-C-H<sub>b,c</sub> 80.3(4), Al-C-H<sub>a</sub> 91.2(10), H<sub>a</sub>-C-H<sub>b,c</sub> 102.2(14).

zwei Methylbrücken, die so orientiert sind, daß jeweils zwei der drei H-Atome zum Nd-Atom hinweisen. Als Koordinationszahl des Nd-Zentrums kann man entweder 6 (wenn nur Nd-C-Bindungen gezählt werden) oder 18 (wenn auch die Nd-H-Wechselwirkungen berücksichtigt werden) angeben. Offensichtlich liegt die Ursache der bevorzugten Orientierung der Methyl-H-Atome zum Nd- statt zum Al-Zentrum darin, daß das größere Nd<sup>III</sup>-Atom sterisch nicht gesättigt ist, und weniger in der erhöhten Lewis-Acidität des Al<sup>III</sup>-Zentrums.

Die hervorstechendste Besonderheit in der Struktur von **1** ist die nahezu trigonal-bipyramidale (tbp) Konfiguration an den C-Atomen der Methylbrücken. In jeder der sechs Methylbrücken ist eines der drei H-Atome (als H<sub>1a</sub>, H<sub>2a</sub> etc. bezeichnet) nahezu *trans*-ständig zum Nd-Atom (mittlerer Nd-C-H<sub>a</sub>-Winkel 173.8(8)°). Somit nehmen Nd und H<sub>a</sub> die axialen Positionen der trigonalen Bipyramide ein, während sich Al, H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub> auf den äquatorialen Positionen befinden (Abb. 1). Alle anderen Molekülparameter entsprechen den Erwartungen.<sup>[18]</sup>

Bei der vorliegenden Strukturbestimmung handelt es sich um die erste Neutronenbeugungsstudie einer Verbindung mit intramolekularen Methylbrücken. Wie in Lit.<sup>[4]</sup> angemerkt, wurden in polymerem [Mg{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] durch Einkristall-Neutronenbeugung schwache intermolekulare Wechselwirkungen des Typs Si-CH<sub>3</sub>...Mg festgestellt.<sup>[6]</sup> In diesem Fall liegen die C-Atome ebenfalls in einer verzerrten tbp-Konfiguration vor, bei der allerdings die äquatorialen Positionen von den H-Atomen und die axialen Positionen durch Si und Mg (mit einem sehr langen C-Mg-Abstand, 2.535(4) Å) besetzt waren. Als weiteres Beispiel ist die Neutronenbeugungsanalyse von tetramerem [Li(BMe<sub>4</sub>)] zu nennen, in dem intermolekulare B-CH<sub>3</sub>...Li-Wechselwirkungen vorliegen.<sup>[7]</sup>

Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse des heteroleptischen Komplexes [Nd(NiPr<sub>2</sub>){(μ-NiPr<sub>2</sub>)(μ-Me)AlMe<sub>2</sub>}{(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sup>[10]</sup> zeigte eine zu **1** analoge Orientierung der H-Atome der Methylbrücken. Dagegen ist die Methylbrücke in der Tieftemperatur-Kristallstruktur von Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub> symmetrisch, wobei die pseudo-C<sub>3</sub>-Achse der verbrückenden Methylgruppe den Al-C-Al-Winkel halbiert (**I**).<sup>[9]</sup> Bei dieser Verbindung wird im allgemeinen von einer Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung gesprochen, da sich zwei Al-Orbitale und ein C-sp<sup>3</sup>-Hybridorbital überlappen. Auch in [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Y(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sind die H-Atome in der symmetrischen Y-CH<sub>3</sub>-Y-Brücke ähnlich wie in **I** angeordnet,<sup>[11]</sup> während in Komplexen des Typs [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>)] (mit Ln-CH<sub>3</sub>-Al-Brücken) die H-Atome nicht lokalisiert werden konnten.<sup>[3, 12]</sup> Ähnliche Strukturdetails weisen z.B. Verbindungen mit linearen symmetrischen Zr-CH<sub>3</sub>-Zr-<sup>[13]</sup> bzw. Lu-CH<sub>3</sub>-Lu-Brücken<sup>[14]</sup> sowie linearer unsymmetrischer Yb-CH<sub>3</sub>-Be-Brücke<sup>[15]</sup> auf, wobei in allen Fällen die C-Atome tbp konfiguriert vorliegen und sich die H-Atome in den äquatorialen Positionen befinden.

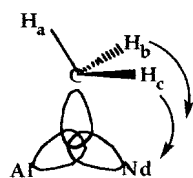


Interessanterweise ähnelt die tbp-Geometrie der C-Atome in [Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] oberflächlich der eines C-Atoms in einem S<sub>N</sub>2-Übergangszustand. Es besteht hier zwar ein grundsätzlicher Unterschied (der S<sub>N</sub>2-Übergangszustand ist ein Zehnelektronensystem, während für die Methylbrücke in **1** ein Achtelektronensystem vorliegt), doch ist erwiesen, daß diese Geometrie für derart fünffach koordinierten Kohlenstoff grundsätzlich richtig ist.

Es gilt als gesichert, daß die zentralen Nd-C-Bindungen in [Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] durch Wechselwirkungen zwischen dem Nd-Zentrum und den Atomen H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub> verstärkt werden. Diese Wechselwirkungen sind vermutlich schwach: Eine gewöhnliche Nd-H-Bindung in einer derartigen Brücke ist zwischen 2.23 und 2.36 Å lang, wie aus dem durch Neutronenbeugung bestimmten Wert für die Th-H-Bindung in [(ThH<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>)] von 2.29(3) Å<sup>[21]</sup> und aus den Ionenradien von Nd<sup>III</sup> und Th<sup>IV</sup> abgeleitet wurde.<sup>[19]</sup> Dagegen sind die Nd-H-Abstände in [Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] mit 2.58(2)–2.75(2) Å recht lang und entsprechen Wechselwirkungen, die schwächer als kovalente Bindungen sind und wahrscheinlich zu den agostischen zu zählen sind (siehe unten).<sup>[23]</sup>

Die gesicherte tbp-Koordination des C-Atoms ist von hohem Interesse, da tbp-Koordination üblicherweise bei

sp<sup>3</sup>d-Hybridisierung auftritt. Eine solche Hybridisierung liegt bei Kohlenstoff aber eindeutig nicht vor. In **1** konnten wir keinen deutlichen Unterschied zwischen den C-H-Abständen zu den axialen H-Atomen H<sub>a</sub> (im Mittel 1.09(1) Å) und den C-H-Abständen zu den äquatorialen H-Atomen H<sub>b,c</sub> (im Mittel 1.08(1) Å) feststellen, so wie man es für eine gewöhnliche tpb-Geometrie erwarten würde. Eine Möglichkeit, um

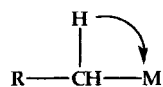


II

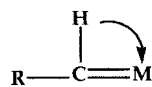
die Bindungssituation in **1** zu erklären, besteht darin, sich ausgehend von einer symmetrischen Brücke (wie sie in Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub> vorliegt) vorzustellen, daß die Methylgruppe zum Nd-Zentrum „geneigt“ ist, wobei sich agostische C-H...Nd-Wechselwirkungen ergeben (**II**, Nd-C-H<sub>b,c</sub> 80.3(4)°).

Diese „Neigung“ in Richtung des großen Lewis-aciden Nd-Zentrums führt zu einer Aufweitung des Nd-C-

H<sub>a</sub>-Winkels auf fast 173.8°, im Unterschied zu dem Wert von 147.5°, der für eine symmetrische Brücke des Typs **I** zu erwarten wäre. Eine solche unsymmetrische Geometrie liegt bei einigen Verbindungen vor, bei denen davon ausgegangen wird, daß agostische C-H-M-Wechselwirkungen vorliegen. Es handelt sich dabei zumeist um Alkyl- (**III**) oder Alkylidenkomplexe (**IV**) der frühen Übergangsmetalle Ti und Ta.<sup>[24]</sup> Bei diesen zeigen sich agostische Wechselwirkungen zwischen C-H-Bindungen und elektronenarmen Metallatomen durch stark verzerrte, ungewöhnlich kleine M-C-H-Winkel.



III



IV

Schließlich sollen auch die im Kristall enthaltenen „Solvat“-Moleküle Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub> nicht unerwähnt bleiben: Die terminalen Al4-C14- und Al4-C15-Abstände ähneln denen in [Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], die Al4-C13-Brücken sind dagegen länger (2.17(3) Å). Der Al4-C13-Al4'-Winkel ist mit 72.8(13)° ähnlich groß wie der von 75.7°, welcher bei der Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub> gemessen wurde.<sup>[9c]</sup> Allerdings konnten nur zwei der drei H-Atome am Brückenatom C13 lokalisiert werden. Deren genaue Lage vorausgesetzt, deutet dies auf eine Fehlordnung des Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>-Moleküls hin, was allerdings in der vorliegenden Untersuchung nicht eindeutig geklärt werden konnte. Unsere Versuche, diese Fehlordnung zu modellieren, sind in den Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse zu finden.<sup>[17]</sup>

Eingegangen am 24. Oktober 1997 [Z11077]

**Stichwörter:** Aluminium • Brückenliganden • Lanthanoide • Neutronenbeugung

[1] a) J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 135; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.

- [2] a) M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, 28, 203; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391.
- [3] Für die Molekülparameter (Abstände und Winkel) der verbrückenden Alkylgruppen in einer Serie verwandter Moleküle [MCP<sub>2</sub>(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>] (M = Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) siehe Tabelle 5 in J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 45. Ein Überblick über Kohlenwasserstoff-verbrückte Übergangsmetallkomplexe wird auch in Lit.<sup>[1a]</sup> gegeben.
- [4] Zu den Neutronenbeugungsexperimenten an verwandten Systemen zählen eine Pulverstudie von (LiCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, einer Verbindung, die dreifach verbrückende Methylgruppen enthält (sechsfach koordinierter Kohlenstoff),<sup>[5]</sup> eine Einkristallstudie von polymerem [Mg{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], einer Verbindung mit intermolekularen Si-CH<sub>3</sub>-Mg-Brücken,<sup>[6]</sup> und eine Einkristallstudie von tetramerem [LiBMe<sub>4</sub>], in dem zwei Arten von B-CH<sub>3</sub>-Li-Brücken auftreten.<sup>[7]</sup>
- [5] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedemann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 79.
- [6] P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, W. P. Leung, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 847.
- [7] W. E. Rhine, G. D. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6401.
- [8] W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, 14, 1107.
- [9] a) R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3121; b) S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 16; c) J. C. Huffmann, W. E. Streib, *ibid.* **1971**, 911.
- [10] W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5927.
- [11] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [12] a) G. R. Scollary, *Aust. J. Chem.* **1978**, 411; b) M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 15; c) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6423.
- [13] R. M. Waymouth, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4050.
- [14] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51.
- [15] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5853.
- [16] Die in dieser Untersuchung verwendete Probe von [Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] wurde in einem mit Trockeneis gefüllten Dewar-Gefäß von Kalifornien nach New York transportiert.
- [17] Die durch Neutronenbeugungsanalyse erhaltenen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100847“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] Die wichtigsten Abstände und Winkel von **1** ähneln den bereits zuvor in einer Röntgenstrukturanalyse ermittelten.<sup>[8]</sup> Aus der vorliegenden Neutronenbeugungsanalyse erhält man die sechs Nd-C-Abstände im Bereich 2.58(2)–2.64(2) Å und die Al-C-Abstände im Bereich 1.97(3)–2.12(3). Die Winkel in den nicht verbrückenden Methylgruppen, C3-Al1-C4, C7-Al2-C8 und C11-Al3-C12 (119.2(15), 116.8(13) bzw. 119.0(13)°), sind gegenüber den anderen C-Al-C-Winkeln deutlich aufgeweitet.
- [19] Aus dem Unterschied zwischen den Bindungslängen Nd-C (2.77 Å)<sup>[20]</sup> und Th-C (2.83 Å)<sup>[21]</sup> in verschiedenen Nd- und Th-Cyclopentadienylkomplexen und dem Th-H-Abstand in der H-Brücke von [ThH<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2.29 Å)<sup>[21]</sup> wurde der Nd-H-Abstand in H-Brücken zu 2.23 Å berechnet. Verwendet man statt dessen die Differenz der Ionenradien<sup>[22]</sup> von Nd<sup>III</sup> (1.16 Å, neunfache Koordination) und Th<sup>IV</sup> (1.09 Å), erhält man einen Nd-H-Abstand von 2.36 Å.
- [20] a) M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 69; b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091; c) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, 107, 8103.
- [21] R. W. Broach, A. J. Schultz, J. M. Williams, J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *Science* **1979**, 203, 172.

- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.  
 [23] a) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395;  
 b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.  
 [24] a) A. J. Schultz, J. M. Williams, R. R. Schrock, G. A. Rupprecht, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1593; b) A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, R. R. Schrock, *ibid.* **1981**, 103, 169; c) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1629.

## Ein neuer Carborankäfig: Hexacarba-arachno-dodecaboran(12)\*\*

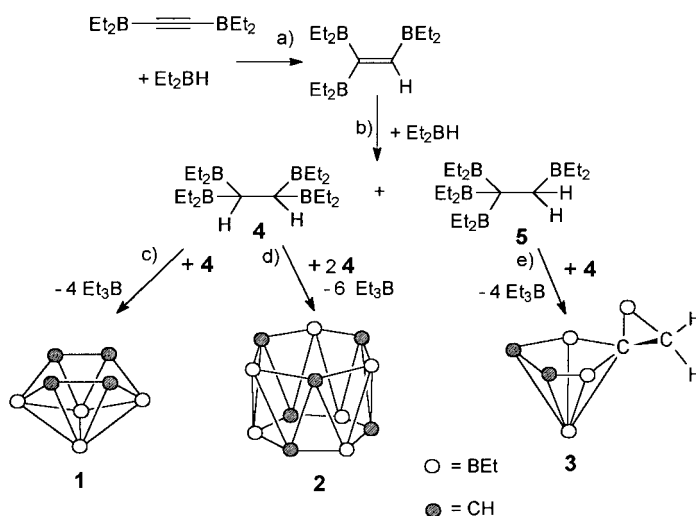
Bernd Wrackmeyer,\* Hans-Jörg Schanz, Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Die vielfältige Struktur- und Synthesechemie von Carboranen entwickelt sich seit mehr als dreißig Jahren in unterschiedliche Richtungen.<sup>[1, 2]</sup> Reaktionen von Polyboranen mit Alkinen ermöglichen den Zugang zu vielen Carboranen,<sup>[1, 3, 4]</sup> wobei allerdings von wenigen Ausnahmen abgesehen komplexe Produktgemische erhalten werden, deren Trennung schwierig sein kann. Umwandlungen einfacher Organoborane,<sup>[5, 6]</sup> vornehmlich boralkylierter Derivate, versprechen einen spezifischeren Einstieg in die Carboranchemie. So können 1-Alkinyldiethylborane unter „Hydridbad“-Bedingungen (d.h. mit Diethylboran  $\text{Et}_2\text{BH}$ <sup>[7]</sup> in großem Überschuß) zu den neuartigen Carboranen 1-Carba-arachno-pentaboran(10),<sup>[8, 9]</sup> 2-Carba-nido-pentaboran(8) und 2,4-Dicarba-nido-hexaboran(8)<sup>[10, 11]</sup> hydroboriert werden, und ebenso lassen sich so Tetracarba-nido-octaboran(8)<sup>[12]</sup> **1** und ähnliche Carborane synthetisieren, die zuvor nicht leicht erhältlich oder nicht gut charakterisiert waren. Das Carboran **1** gehört zu den kohlenstoffreichen Carboranen, deren Strukturen im Grenzbereich zwischen klassischen und nichtklassischen Strukturen liegen. Die bekannten neutralen kohlenstoffreichen Carborankäfige sind sämtlich *nido*-Systeme mit maximal vier Gerüstkohlenstoffzentren, wie  $\text{C}_4\text{B}_2\text{R}_6$ ,<sup>[13]</sup>  $\text{C}_4\text{B}_4\text{R}_8$ ,<sup>[12]</sup>  $\text{C}_4\text{B}_6\text{R}_{10}$ ,<sup>[4c, 14]</sup> und  $\text{C}_4\text{B}_8\text{R}_{12}$ .<sup>[15]</sup> Es gibt auch kationische *nido*-Carborane mit fünf Gerüstkohlenstoffzentren, etwa

$[\text{C}_5\text{BR}_6]^+$ .<sup>[16]</sup> Hier berichten wir über ein Carboran mit sechs Kohlenstoff- und sechs Borzentren im Gerüst.

Die in Schema 1 gezeigten Reaktionen a–c führten auf einfache Weise erstmals zum stabilen *nido*- $\text{C}_4\text{B}_4$ -Carboran **1**.<sup>[12]</sup> Zwar schlugen all unsere Versuche, die Ausbeute von **1** auf über 20 % zu verbessern, fehl, doch enthüllten diese Experimente die Natur wichtiger Nebenprodukte. Neben **1** entsteht das Isomer **3**, das gewöhnlich beim Reinigen von **1** – z.B. durch Oxidation – zerstört wird. Wie in Schema 1 gezeigt ist (Reaktionen b und e), resultiert **3** aus der  $\text{Et}_2\text{BH}$ -katalysierten Kondensation von **4** und **5**.<sup>[17]</sup> Das spiro-Carboran **3** ist eine neue Verbindung der noch kleinen Gruppe der 2,3,5-Tricarba-*nido*-hexaborane(7).<sup>[18]</sup>



Schema 1. Synthese von **1**–**5**.

Darüber hinaus sind auch andere  $\text{Et}_2\text{BH}$ -katalysierte Kondensationen möglich. So liefert die Kondensation dreier Moleküle 1,1,2,2-Tetraborylethan **4** das Carboran **2** (Schema 1, Reaktion d), das als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert wurde. Die einfachen NMR-Spektren von **2**, deren Aussehen sich zwischen  $-80^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur nicht nennenswert verändert, weisen entweder auf eine hohe Symmetrie oder eine stark fluktuierende Struktur hin. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene  $1\text{D-}^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -heteronucleare Verschiebungskorrelation belegt das Vorhandensein isolierter H-C-C-H-Einheiten anhand der Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten ( $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 152\text{ Hz}$ ) in zwei Dubletts ( $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.0\text{ Hz}$ ), was auf eine starre Struktur schließen läßt. Besonders das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = +15.5$  stützt eine nichtklassische Struktur für **2**, da von Kohlenstoffzentren trigonal-planar koordinierte  $^{11}\text{B}$ -Kerne deutlich andere  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta = +75 \pm 10$ )<sup>[19]</sup> aufweisen sollten.

Mit Ab-initio-Verfahren sehr verlässlich berechnete  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen<sup>[20]</sup> haben sich als äußerst nützlich für die Bestimmung der Strukturen von Carboranclustern erwiesen.<sup>[11, 21]</sup> Wir haben die Ab-initio/GIAO/NMR-Methode<sup>[20a]</sup> angewendet, um die für **2** vorgeschlagene Struktur zu bestätigen. In Tabelle 1 sind die experimentellen  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_6\text{Et}_6$  **2** und die berechneten chemischen Verschiebungen (GIAO-SCF/6-31G\*/MP2(fc)6-

[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dr. H.-J. Schanz  
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
 D-95440 Bayreuth  
 Fax: (+49) 921-552-157  
 E-mail: b.wrackm@uni-bayreuth.de  
 Dr. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer  
 Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie der  
 Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
 Fax: (+49) 9131-859-132  
 E-mail: pvr@sorganik.uni-erlangen.de  
 [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.