

- McMillin, *ibid.* **1991**, 95, 9071–9075; g) N. Armaroli, M. A. J. Rodgers, P. Ceroni, V. Balzani, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, J.-P. Sauvage, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 555–558; h) M. Ruthkosky, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6406–6412.
- [3] R. M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 559–561.
- [4] A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4290–4292.
- [5] a) M. W. Blaskie, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3519–3522; b) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 513–515; c) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4033–4035; d) N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3247; e) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11237–11244; f) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *ibid.* **1994**, 116, 5211–5217; g) M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig, A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 172–176; h) M. K. Eggleston, P. E. Fanwick, A. J. Pallenberg, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4007–4010.
- [6] A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4070–4072.
- [7] a) P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 181–193; b) T. G. Traylor, K. W. Hill, W.-P. Fann, S. Tsuchiya, B. E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1308–1312; c) M. W. Grinstead, M. G. Hill, J. A. Labinger, H. B. Gray, *Science* **1994**, 264, 1311–1313.
- [8] a) A. Edel, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 495–498; b) S. Sakaki, G. Koga, F. Sato, K. Ohkubo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1959–1962; c) S. Sakaki, G. Koga, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2330–2333; d) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 546–548; e) S. Sakaki, G. Koga, S. Hinokuma, S. Hashimoto, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1817–1819; f) N. Negishi, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5211–5212; g) F. Franceschi, M. Guardigli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4099–4107; h) J. Sykora, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 159, 95–108.
- [9] Kristallstrukturdaten:  $1.0 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 12.551(5)$ ,  $b = 13.673(5)$ ,  $c = 17.910(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 3074(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.817 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -Scan, 293 K, 4229 unabhängige Reflexe, davon 2572 beobachtet ( $F > 4.0\sigma(F)$ ), Lp-Korrektur, SHELXTL-Verfeinerung: 475 Parameter, H-Atome auf berechneten Lagen einbezogen (C–H 0.96  $\text{\AA}$ ),  $R = 0.0589$ ,  $R_w = 0.0681$ , verfeinert gegen  $F$ , max./min. Restelektronendichte 0.781/–0.269  $\text{e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-408014 angefordert werden.
- [10] Die Referenzcodes der Cambridge Structural Database für die Kristallstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  sind: CABKEV, DAWKOB, DMPNCU, DMPNCU01, DMPRCU, MPHCU, MPHCU01.
- [11] a) J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 649–659; b) K. V. Goodwin, D. R. McMillin, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2033–2036.
- [12] Eine verzerrt trigonal-pyramidale Geometrie findet sich auch in der Struktur von  $[\text{Cu}(\text{ocp})_2]^+$  (ocp = Octachlor-1,10-phenanthrolin): C. Titze, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 981–988.
- [13] Die Energie des angeregten Zustands,  $\Delta G_{\text{ES}}$ , wurde unter Verwendung einer auf der hochenergetischen Seite der Emissionsbande gezogenen Tangente ermittelt ( $\pm 5\%$ ): D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M. Jacobs, P. DeMayo, W. R. Ware, *Photochemistry: An Introduction*, Academic Press, New York, **1974**.
- [14] Die Lebensdauern ( $\pm 5\%$ ) der angeregten Zustände wurden in sauerstofffreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Konzentrationen von  $50 \pm 5 \mu\text{M}$  bei mehreren Wellenlängen unter Anregung bei 445 nm gemessen. Die  $\tau$ -Werte für  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  stimmen mit Literaturwerten gut überein.<sup>[2h, 4, 6]</sup>
- [15] Die Quantenausbeuten ( $\pm 20\%$ ) wurden anhand von korrigierten Emissionsspektren in sauerstofffreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (bpy = 2,2'-Bipyridin) als Standard ( $\phi = 0.042$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) bestimmt: J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5583–5590. Für  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $\phi = 3.3 \times 10^{-3}$  und für  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $\phi = 8.7 \times 10^{-4}$ . Die Quantenausbeute für  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2](\text{PF}_6)_2$  wurde in Lit. [2h] zu  $\phi = 2.3 \times 10^{-4}$  angegeben.
- [16] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1193–1206.
- [17] Experimentelle Bedingungen siehe Legende zu Abb. 3.
- [18] P. Federlin, J.-M. Kern, A. Rastegar, C. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1990**, 14, 9–12.
- [19] Das Potential des  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Paares im nichtlumineszierenden Komplexkation  $[\text{Cu}(\text{ocp})_2]^+$  (ocp = Octachlor-1,10-phenanthrolin) wurde mit +1040 mV vs. Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  angegeben.<sup>[12]</sup> Gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  beträgt das Potential des  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^{2+}/[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$ -Paares +1100 mV. Für andere N-Cu-Komplexe mit hohem Potential siehe Lit. [5g, 18] und a) B. R. James, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2007–2019; b) T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1014–1019; c) D. Datta, A. Chakravorty, *ibid.* **1983**, 22, 1085–1090; d) E. Müller, C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *ibid.* **1988**, 27, 849–855; e) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *ibid.* **1993**, 32, 4889–4899; f) J. McMaster, R. L. Beddoes, D. Collison, D. R. Eardley, M. Helliwell, C. D. Garner, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 685–693.
- [20]  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}) = E(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0) + \Delta G_{\text{ES}}$ ;  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}) = E(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0) - \Delta G_{\text{ES}}$ ; C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4815–4824. Der Wert  $\Delta G_{\text{ES}}$  wurde zu  $2.14 \pm 0.11 \text{ eV}$  bestimmt.<sup>[13]</sup>
- [21] K. L. Cunningham, C. R. Hecker, D. R. McMillin, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 242, 143–147.
- [22] R. E. Gamache, Jr., R. A. Rader, D. R. McMillin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1141–1146.
- [23] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 90–91.
- [24] R. H. Beer, J. Jimenez, R. S. Drago, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1746–1747.

## Die Anwendung der Barton-Reaktion in der Carboranchemie – Synthese von 2-Hydroxyimino-1-hydroxymethylnona-*B*-methyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12)\*\*

Axel Herzog, Carolyn B. Knobler und  
M. Frederick Hawthorne\*

In memoriam Derek H. R. Barton

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von Deca-*B*-methyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) **1**, das durch elektrophile Methylierung von 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran(12) mit Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) hergestellt werden konnte.<sup>[1]</sup> Permethyliertes 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran(12) **2** erhielten wir auf ähnliche Weise mit 1,12-Dimethyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) als Vorstufe.<sup>[1]</sup> Seit diesem ersten Bericht wurden Synthesen weiterer permethylierter polyedrischer Borane mit

[\*] Prof. M. F. Hawthorne, Dr. A. Herzog, Dr. C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90095 (USA)  
Fax: (+1) 310-825-5490  
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert (CHE 9314037).

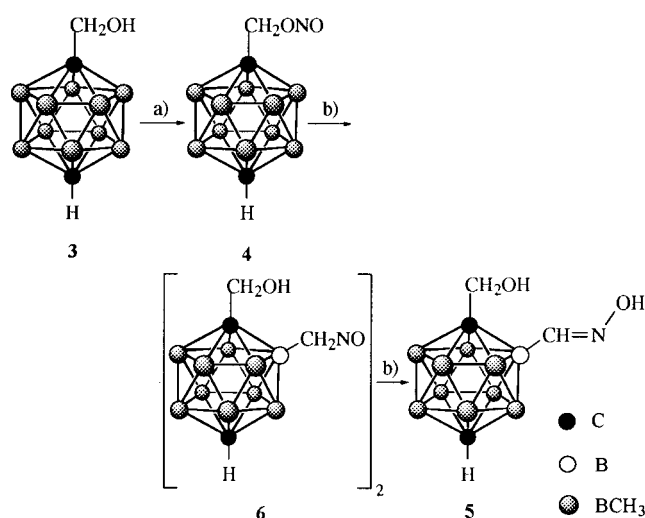
ähnlichen Methoden beschrieben.<sup>[2,3]</sup> So ist mit diesen „getarnten“ Carboranen (sowie mit ähnlich aufgebauten polyedrischen Boranen) ein neues Teilgebiet der Boranchemie mit Verbindungen entstanden, die neuartige Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufweisen und zu neuen Anwendungen in der Chemie führen könnten. Die Verbindungen **1** und **2** weisen wegen der Methylsubstituenten einzigartige Kohlenwasserstoffoberflächen auf, die lipophil sind, die Verbindungen sehr gut löslich sowie stabiler machen und – dies ist am bedeutendsten – chemische Umsetzungen an der Oberfläche der Borcluster ermöglichen, die nicht vom delokalisierten Elektronensystem des Borkäfigs beeinflusst werden. Die Verwendbarkeit von **1** als synthetische Zwischenstufe wurde bereits an der leichten Photochlorierbarkeit deutlich, die zu Decakis(dichlormethyl)-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) führte.<sup>[4]</sup> Da diese Reaktionen für aliphatische Kohlenwasserstoffe charakteristisch sind, sollten auch **1** und **2** als solche angesehen werden.

Wir berichten hier darüber, daß **1** selektiv an einer der zehn Methylgruppen funktionalisiert werden kann und dabei ein isomerenreines Produkt entsteht.<sup>[5]</sup> Gewöhnliche radikalvermittelte Reaktionen von Kohlenwasserstoffen sind normalerweise nicht selektiv, und allein durch die Kontrolle der Stöchiometrie können aus **1** oder **2** keine einfach oder zweifach substituierten Produkte erhalten werden. Eine intramolekular verlaufende regiospezifische Radikalreaktion, bei der die C-H-Bindungen der Methylsubstituenten aktiviert werden, könnte allerdings eine interessante Alternative sein. Eine Reaktion dieser Art ist die bekannte Barton-Reaktion,<sup>[6]</sup> bei der eine Alkylnitritgruppe, die sich in der Nähe einer C-H-Bindung befindet, photochemisch zu NO und einem Alkoxyradikal zersetzt wird. Meistens ist diese C-H-Bindung die einer Methylgruppe, die bezüglich der Nitritgruppe eine feste und günstige Anordnung hat. Mechanistischen Untersuchungen der Barton-Reaktion zufolge führt ein cyclischer sechsgliedriger Übergangszustand, an dem das Alkoxyradikal sowie die zu aktivierende C-H-Bindung beteiligt sind, zu einer formalen 1,5-Wasserstoffverschiebung,<sup>[7]</sup> die von der Zersetzung des NO/Alkoxy-Radikalpaars und der Bildung der entsprechenden Nitrosoverbindung gefolgt wird. Diese isomerisiert dann zum Oxim.

Diese Reaktion kann auf den vorliegenden Fall übertragen werden, wenn eine geeignete Nitritgruppe an ein Gerüstkohlenstoffatom von **1** angeknüpft wird, da dann die NO- und CH<sub>2</sub>O-Photointermediate von vielen Methylgruppen umgeben wären. Daher wurde das Nitrit **4** aus Deca-*B*-methyl-1-hydroxymethyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) **3** hergestellt. Die Verbindung **3** wurde durch Lithieren von **1** mit Methylolithium und anschließendes Zugeben von Paraformaldehyd erhalten. Das Nitrit **4** konnte durch Umsetzen von **3** mit Nitrosylchlorid in Pyridin synthetisiert werden.<sup>[8]</sup> Verglichen mit organischen Nitriten<sup>[9]</sup> ist **4** feuchtigkeitsempfindlicher, besonders in Gegenwart von Säuren und Basen. Die Reinheit von **4** läßt sich anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmen, da sich das Signal der Methylenprotonen in [D<sub>6</sub>]Benzol von  $\delta = 3.28$  in **3** zu  $\delta = 4.39$  in **4** verschiebt.

Die zur vollständigen Photolyse von **4** erforderliche Zeit muß <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden, wobei man die abnehmende Intensität des charakteristischen Signals der

Methylenprotonen des Nitrits bei  $\delta = 4.39$  nutzt. Die Reaktionszeit hängt von der Konzentration von **4** in Benzol ab und liegt zwischen 24 h ( $2.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 60 h ( $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Weiterhin weisen die erhaltenen Produktmischungen unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Verwendete man Lösungen mit der zuerst genannten Konzentration, wurde das erwartete Produkt, der Hydroximinoalkohol **5**, durch präparative Dünnschichtchromatographie in 42 % Ausbeute erhalten, während der Alkohol **3** in 25 % Ausbeute zurückerhalten wurde. Verwendete man die niedriger konzentrierte Reaktionsmischung, betrugen die Ausbeuten an **5** und **3** 25 % bzw. 20 %, während das Nitrosodimer-Intermediat **6** in 30 % Ausbeute isoliert werden konnte (Schema 1). Dem



Schema 1. Die Anwendung der Barton-Reaktion in der Carboranchemie. a) NOCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; b) UV-Licht, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 24–60 h.

in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 97 °C erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zufolge lagert sich **6** im Gegensatz zu früheren Berichten<sup>[10]</sup> weder thermisch zu **5** um, noch dissoziiert es in die Monomere. Die Umlagerung von **6** zu **5** wird demnach offensichtlich durch UV-Licht ausgelöst, und die Umlagerungsgeschwindigkeit hängt von der Schichtdicke der Benzollösung ab.

Kristallisierte man **5** aus Benzol um, so wurden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.<sup>[11a]</sup> Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **5**, die wir als A und B bezeichnen (Abb. 1). Zwei Moleküle A bilden über Wasserstoffbrücken zwischen den Oximprotonen und den Sauerstoffatomen der Alkoholgruppen Dimere mit zweizähliger Rotationssymmetrie (O–H 0.93(4) Å, H···O 1.76(4) Å, O···O 2.672(3) Å, O–H···O 165(3)°). Auch zwei Moleküle B bilden über dieselben Wasserstoffbrückenbindungen Dimere mit einem Inversionszentrum (O–H 0.89(4) Å, H···O 1.87(4) Å, O···O 2.723(5) Å, O–H···O 158(4)°). Jedes Molekül enthält außerdem eine intramolekulare H-Brücke zwischen dem Proton der Alkoholgruppe und dem Stickstoffatom des Oxims (O–H 0.99(4) (A) und 0.90(5) Å (B), H···N 1.75(4) (A) und 1.81(5) Å (B), O···N 2.715(3) (A) und 2.698(5) Å (B), O–H···N 164(4) (A) und 171(5)° (B)). Die Struktur-

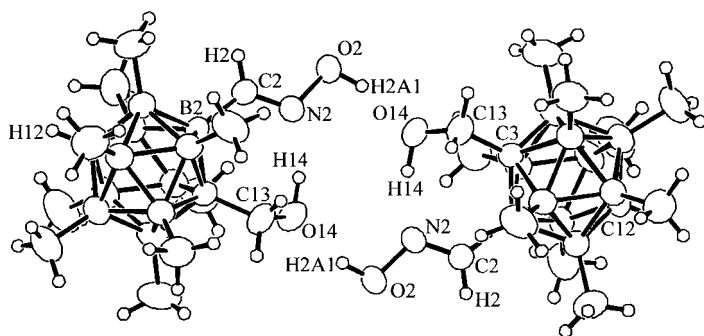


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Von den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen A ( $C_2$ -symmetrisch) und B ( $C_1$ -symmetrisch) ist das Molekül A gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O2-H2A1 0.78(6), H...O 1.92(6), O2...O14 2.678(4), C2-N2 1.266(5), B2-C2 1.572(6), C1-C13 1.528(6); OH...O 162(6), C1-C13-O14 114.7(4), B2-C2-N2 122.1(4), C2-N2-O2 113.6(3).

eigenschaften dieses zehngliedrigen H,N,O-Ringsystems führen dazu, daß das Oxim im Feststoff ausschließlich in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** enthält keine Hinweise auf das Vorhandensein des *cis*-Isomers in Lösung. Die Länge der C-N-Doppelbindung in **5** (Mittelwert 1.255 Å) ist verglichen mit denen von C-N-Doppelbindungen in typischen Oximen, wozu auch Ketoxime mit sperrigen Substituenten zählen,<sup>[12]</sup> nicht wesentlich kürzer. Demzufolge hat der Carborankäfig keinen merklichen elektronenziehenden Einfluß auf die Oximgruppe.

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **6**<sup>[11b]</sup> ergab, daß es sich um ein zentrosymmetrisches Dimer handelt, das über eine N-N-Bindung von 1.272(6) Å Länge verbunden ist (Abb. 2). Dieser Abstand ist in völliger Über-

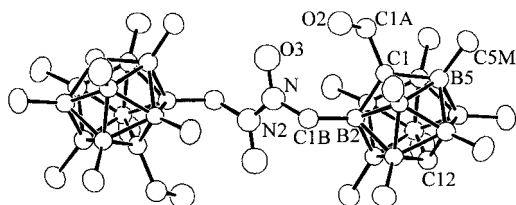
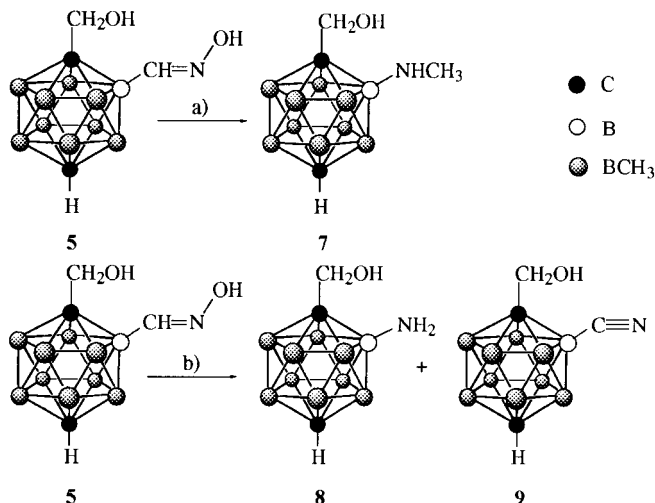


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N-N2 1.272(6), N-O3 1.293(6), O2-H 1.2, O3...H 1.6, O2...O3 2.746(5); O3-N-N2 119.2(4).

einstimmung mit den N-N-Bindungslängen organischer Nitrosodimere.<sup>[13]</sup> Eine O-H...O-Wasserstoffbrückenbindung verbindet den  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Substituenten mit dem Sauerstoffatom der  $\text{CH}_2\text{NO}$ -Gruppe desselben Carborankäfigs (O-H 1.2, O...H 1.6, O...O 2.746(5) Å). Die sechs Atome der Gruppe, die die beiden Carboraneinheiten miteinander verbindet (C1B, N2B, O3B), liegen nahezu in einer Ebene (Abweichung 0.008 Å).

In einer vorläufigen Untersuchung versuchten wir, **5** zu reduzieren, um das Aminomethylderivat zu erhalten. Wir erhielten allerdings die Methylaminoverbindung **7** in 75 % Ausbeute, wenn **5** mit  $\text{LiAlH}_4$  umgesetzt wurde. Die Bildung der B-NHCH<sub>3</sub>-Einheit kann als Beckmann-Umlagerung unter reduzierenden Bedingungen aufgefaßt werden. Unseres

Wissens ist dies die erste Beckmann-Umlagerung unter Beteiligung eines borsubstituierten Oxims.<sup>[14]</sup> Die Ausbeute an **7** beträgt 45 %, wenn man **5** in Toluol mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) (10 Äquiv.) unter Rückfluß 12 h umsetzt, die Alkoholgruppe wurde dabei aber nicht reduziert.<sup>[15]</sup> Die Reduktion von **5** mit  $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ <sup>[16]</sup> in absolutem Ethanol und in Gegenwart von trockenem Chlorwasserstoff ist exotherm und führt unerwartet zum Amin **8**. Das in einer Dehydratisierung als Nebenprodukt entstehende Nitril **9** kann isoliert werden (Schema 2).



Schema 2. Reduktionen von **5**. a)  $\text{LiAlH}_4$ , THF, Rückfluß; b)  $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ , EtOH/HCl, 60 °C.

Die photochemische Umsetzung von **4** zu **5** ist das erste Beispiel für die Anwendung der Barton-Reaktion bei metallorganischen Synthesen und eröffnet neue Möglichkeiten in der Carboranchemie. Durch Deprotonieren der CH-Gerüsteinheiten von **1** erhält man wertvolle Informationen über die Stabilität und die Reaktivität von Deca-*B*-methyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12). Wir untersuchen derzeit die Verwendbarkeit von **5** als nützliches Syntheseintermediat und entwickeln die Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen sowie die Anwendbarkeit der Barton-Reaktion auf andere methylierte Carboranderivate weiter.

### Experimentelles

Zur Herstellung von **3** und **4** sowie bei der Photolyse von **4** wurde die Standard-Schlenk-Arbeitstechnik verwendet. Das als Solvens verwendete THF wurde vor der Verwendung durch Destillieren über Natrium/Benzophenon gereinigt. Benzol wurde über Kalium sowie Pyridin über Calciumhydrid destilliert. Benzol wurde zusätzlich durch drei Cyclen aus Einfrieren, Pumpen, Auftauen entgast. Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. **1**<sup>[1]</sup> und Nitrosylchlorid<sup>[8]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Paraformaldehyd (Fisher) wurde in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.  $\text{LiAlH}_4$ , DIBAH,  $\text{H}_2$  sowie 5 % Pd auf Kohlenstoff (alle von Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Photolyse wurde mit einer 450-W-Hanovia-Hochdruck-Quarz-Quecksilberdampfampe (Ace Glass Inc.) durchgeführt.

**3:** Zu einer Lösung von 1.00 g (3.51 mmol) **1** in THF wurden bei Raumtemperatur tropfenweise 2.6 mL einer 1.4 M Lösung von MeLi (3.7 mmol) in Et<sub>2</sub>O gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Man fügte 0.11 g festen Paraformaldehyd (3.7 mmol) hinzu und ließ die Mischung 30 min bei Raumtemperatur und weitere 15 min bei

50 °C reagieren. Nach dem Hydrolysieren der Mischung mit verdünnter Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Solvens wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende weißliche Feststoff durch Chromatographie an Silicagel gereinigt (Et<sub>2</sub>O/Pentan, 1/3), wobei 0.94 g **3** (*R*<sub>f</sub> = 0.55) als farblosener Feststoff erhalten wurden (85 %). Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.05 (s, 1H, CH), 1.20 (br.s, 1H, OH), 0.06, 0.03 (2 × s, 15H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 78.43, 75.21 (2 × s, Carboran-C), 61.35 (CH<sub>2</sub>OH), -4.04 (br, BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.46 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = -7.3, -8.6 (2 × s, 5B, BCH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3444, 2963, 2908, 1434, 1322, 1261, 1099, 1044, 1018, 800 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI) (*m/z*): ber. 314.3613; gef. 314.3615 [*M*<sup>+</sup>].

**4:** Bei -78 °C wurden 0.66 g Nitrosylchlorid (10.0 mmol) zu einer gefrorenen Lösung aus 0.90 g (2.86 mmol) **3**, 20 mL Benzol und 20 mL Pyridin kondensiert. Man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 30 min. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und **4** durch dreimaliges Extrahieren mit Pentan, gefolgt vom Entfernen des Solvens, in 95 % Ausbeute (0.93 g) isoliert. Eine analysenreine Probe wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Pentan erhalten. Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>ONO), 1.39 (s, 1H, CH), 0.06, 0.03 (2 × s, 15H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 75.91 (br., CH), 66.21 (br., CH und CCH<sub>2</sub>O-NO), <sup>17</sup>O -3.91 (br., BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.46 MHz, Pentan): δ = -7.7, -8.6 (2 × s, 5B, BCH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2909, 2833, 1673, 1434, 1322, 1261, 1190, 1150, 1117, 1046, 1014, 923, 800 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI) (*m/z*): ber. 343.3514, gef. 343.3506 [*M*<sup>+</sup>].

**5:** Eine Lösung aus 0.90 g (2.62 mmol) des Nitrits **4** und 100 mL Benzol wurde in ein 150-mL-Schlenk-Rohr gegeben und mit einer Hochdruck-Quarz-Quecksilberdampfampe 20 h bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde die Reaktionsmischung mit einer Ventiliereinheit luftgekühlt. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende weißliche Feststoff an Silicagel chromatographiert (Et<sub>2</sub>O/Pentan, 1/4), wobei 0.38 g **5** (42 %, *R*<sub>f</sub> = 0.45) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten wurden. Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.95 (br.s, 1H, N=OH), 7.79 (s, 1H, CH=N), 6.06 (br.s, 1H, OH), 3.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1.37 (s, 1H, CH), 0.29 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.01 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), -0.03 (s, 15H, BCH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.10 (br.s, 1H, N=OH), 7.58 (s, 1H, CH=N), 3.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.13 (s, 1H, CH), 0.17 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.15 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.08 (s, 9H, BCH<sub>3</sub>), 0.01 (br.s, 6H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.50 (br., BCH=NOH), 79.70, 75.63 (2 × s, Carboran-C), -3.71 (br., BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.46 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = -6.2 (s, 4B, BCH<sub>3</sub>), -7.0 (s, 3B, BCH<sub>3</sub>), -8.1 (s, 5B, BCH<sub>3</sub>), -11.2 (s, 1B, BCH=NOH); HRMS (EI) (*m/z*): ber. 344.3593, gef. 344.3593 [*M*<sup>+</sup>+H].

**6:** In 350 mL Benzol gelöstes Nitrit **4** (1.00 g, 2.91 mmol) wurde 48 h in einem 500-mL-Schlenk-Rohr umgesetzt und wie **5** aufgearbeitet. Nach der Chromatographie an Silicagel (Et<sub>2</sub>O/Pentan, 1/4) wurden 0.38 g **6** (30 %, *R*<sub>f</sub> = 0.35) als farblosener Feststoff sowie **5** in 25 % Ausbeute erhalten. Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.05 (br.s, 2H, OH), 4.39 (s, 4H, CH<sub>2</sub>NO), 3.60 (s, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 2.12 (s, 2H, CH), 0.23 (s, 12H, BCH<sub>3</sub>), 0.13 (s, 12H, BCH<sub>3</sub>), 0.06 (s, 18H, BCH<sub>3</sub>), 0.02 (s, 12H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 80.00, 76.10 (2 × s, Carboran-C), 61.18 (s, CH<sub>2</sub>OH), 49.40 (br., CH<sub>2</sub>NO), -3.70, -5.70 (br., BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.41 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = -6.9 (s, 5B, BCH<sub>3</sub>), -8.3 (s, 4B, BCH<sub>3</sub>), -12.2 (s, 1B, BCH<sub>2</sub>NO); HRMS (EI) (*m/z*): ber. 344.3593, gef. 344.3603 [*M*<sup>+</sup>+H].

**7:** Variante a): 0.20 g in 30 mL THF gelöstes **3** (0.58 mmol) wurden bei 0 °C zu einer LiAlH<sub>4</sub>-Suspension (0.13 g, 3.48 mmol) gegeben. Man ließ die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen, erhitze sie dann 2 h unter Rückfluß und gab sie schließlich auf Eis. Nach Zugabe von verdünnter Natronlauge wurde die Produktmischung mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Variante b): Zu einer Lösung aus 0.20 g **3** (0.58 mmol) und 20 mL Toluol wurde eine 1M DIBAL-Lösung in Toluol (5.8 mL, 5.8 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 8 h zum Sieden erhitzt und aufgearbeitet wie unter Variante a) beschrieben. Bei beiden Synthesvarianten wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der verbliebene weißliche Feststoff an Silicagel chromatographiert (Et<sub>2</sub>O/Pentan/NEt<sub>3</sub>, 1/3/0.1). Dabei erhielt man nach Variante a) 0.14 g **7** (75 %, *R*<sub>f</sub> = 0.4) als farblosen Feststoff, nach Variante b) betrug die Ausbeute 45 % (86 mg). Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR

(400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.30–3.70 (br.s, 1H, NHCH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.62 (s, 3H, NHCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 1H, CH), 0.24, 0.22 (2 × s, 12H, BCH<sub>3</sub>), 0.02 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.00 (s, 3H, BCH<sub>3</sub>), -0.07 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 74.2 (br.s, beide Carboran-C-Atome), 62.5 (s, CH<sub>2</sub>OH), 31.2 (s, NHCH<sub>3</sub>), -3.71 (br.s, BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.46 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = -2.9 (s, 1B, BNHCH<sub>3</sub>), -8.2 (s, 4B, BCH<sub>3</sub>), -9.7 (s, 2B, BCH<sub>3</sub>), -10.2 (s, 2B, BCH<sub>3</sub>), -11.2 (s, 1B, BCH<sub>3</sub>); HRMS (EI) (*m/z*): ber. 329.3722, gef. 329.3721 [*M*<sup>+</sup>].

**8 und 9:** Eine Lösung des Oxims **5** (0.25 g, 0.72 mmol) in 30 mL absolutem Ethanol wurde bei Raumtemperatur in Gegenwart von Palladium (5 % Pd auf Kohlenstoff, 0.1 g) in 3 h hydriert. Während der Reaktion wurde trockener Chlorwasserstoff langsam durch die Lösung geleitet. Nach 5 min trat eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionslösung wurde weitere 2.5 h gerührt und dann durch Kieselgur filtriert. Das Ethanol wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende weißliche Feststoff an Silicagel chromatographiert (Et<sub>2</sub>O/Pentan/NEt<sub>3</sub>, 1/4/0.1), wobei **8** (45 %, 0.10 g, *R*<sub>f</sub> = 0.45) und **9** (30 %, 71 mg, *R*<sub>f</sub> = 0.65) als farblose Feststoffe erhalten wurden. **8:** Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.68 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.10 (s, 1H, CH), 0.19 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.05 (s, 9H, BCH<sub>3</sub>) -0.05 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 77.5, 75.2 (2 × s, Carboran-C), 62.6 (s, CH<sub>2</sub>OH), -4.9 (br., BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.46 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = -3.7 (s, 1B, BNH<sub>2</sub>), -9.0 (s, 4B, BCH<sub>3</sub>), -10.1 (s, 2B, BCH<sub>3</sub>), -10.9 (s, 2B, BCH<sub>3</sub>), -11.8 (s, 1B, BCH<sub>3</sub>); HRMS (EI) (*m/z*): ber. 315.3565, gef. 315.3559 [*M*<sup>+</sup>]. **9:** Schmp. > 350 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.21 (s, 1H, CH), 0.31 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.27 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.10 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0.08 (s, 3H, BCH<sub>3</sub>), 0.06 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.5 (br.s, BCN), 80.5, 75.2 (2 × s, Carboran-C), 60.4 (s, CH<sub>2</sub>OH), -4.5 (br., BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B[<sup>1</sup>H-gekoppeltes]-NMR (160.46 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = -6.4 (s, 1B, BCH<sub>3</sub>), -7.4 (s, 4B, BCH<sub>3</sub>), -8.2 (s, 2B, BCH<sub>3</sub>), -8.9 (s, 2B, BCH<sub>3</sub>), -18.1 (s, 1B, BCN); HRMS (EI) (*m/z*): ber. 325.3409, gef. 325.3415 [*M*<sup>+</sup>].

Eingegangen am 6. Oktober 1997,  
veränderte Fassung am 24. Februar 1998 [Z11000]

**Stichwörter:** Bor • Carborane • Kohlenwasserstoffe • Oxime • Radikalreaktionen

- [1] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332–1334.
- [2] B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902–10903.
- [3] P. Lomme, M. Roth, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1227–1231.
- [4] W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2653–2655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2536–2537.
- [5] In Analogie zur Chemie des unsubstituierten 1,12-Dicarba-closo-dodecaborans(12) führen Umsetzungen an den 2- und den 2,9-Ecken von **1** zu stereochemisch eindeutigen Produkten ohne weitere Isomere.
- [6] a) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2640–2641; b) *ibid.* **1961**, *83*, 4076; c) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, *ibid.* **1961**, *83*, 4083–4089; d) *ibid.* **1962**, *84*, 199–204; e) M. Akhtar, D. H. R. Barton, *ibid.* **1962**, *84*, 1496; f) M. Akhtar, D. H. R. Barton, J. M. Beaton, A. G. Hortmann, *ibid.* **1963**, *85*, 1512–1519; g) M. Akhtar, D. H. R. Barton, P. G. Sammes, *ibid.* **1965**, *87*, 4601–4607; h) D. H. R. Barton, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *16*, 1–15.
- [7] M. Akhtar, M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 265–268.
- [8] J. R. Morton, H. W. Wilcox, *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 49–52.
- [9] M. P. Doyle, J. W. Terpstra, R. A. Pickering, D. M. LePoire, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3379–3382.
- [10] H. Metzger, H. Meier, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Vol. X/1, S. 985.
- [11] a) Kristallstrukturanalyse von **5**: C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>B<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N, *M*<sub>r</sub> = 343.52, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 15.709(5), *b* = 9.094(2), *c* = 31.100(5) Å, β = 100.76(2)°, *V* = 4365(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 1.04 g cm<sup>-3</sup>, *T* = 293 K, μ = 4.4 cm<sup>-1</sup>. Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit CuKα-Strahlung (λ = 1.5418 Å), 2θ<sub>max</sub> = 120°, 6506 unabhängige Reflexe. *R* = 0.067,

$R_w = 0.191$  für 4287 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Experimentelles: Ein farblos Kristall, der aus einer Benzol/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhalten worden war, wurde auf einen Glasfaden geklebt und auf das Diffraktometer montiert. Systematische Auslöschungen waren bei den  $h0l$ -Reflexen mit  $l \neq 2n$  vorhanden. Die Gitterparameter wurde aus einer Kleinste-Quadrate-Anpassung von 25 präzise zentrierten Reflexen erhalten ( $19.4^\circ < 2\theta < 22.7^\circ$ ). Drei intensitätsstarke Reflexe ( $-1\ 2\ 1$ ,  $3\ 1\ -3$ ,  $-3\ 1\ 0$ ) wurden zur Stabilitätsprüfung alle 150 Reflexe gemessen. Die Intensitäten dieser Reflexe wurden während der Datensammlung (113 h) nicht schwächer. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine Korrektur für Sekundärauslöschungen verwendet. Die Atome wurden mit Direkten Methoden (SHELX86) lokalisiert. Es sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorhanden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome von CH-Einheiten am Carborangerüst konnten lokalisiert und in den Strukturfaktorrechnungen verwendet werden, aber ihre Parameter wurden nicht verfeinert. Wasserstoffatome von Methyl- und Methylengruppen wurden auf berechneten Lagen platziert. Die Lagen von an Sauerstoffatome gebundenen H-Atomen wurden verfeinert und diesen dann isotrope Temperaturfaktoren zugeordnet, die ungefähr auf dem Wert des an sie gebundenen O-Atoms basierten. b) Kristallstrukturanalyse von **6**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{66}\text{B}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $M_r = 687.05$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 31.949(17)$ ,  $b = 9.012(5)$ ,  $c = 15.472(9)$  Å,  $\beta = 113.69(2)^\circ$ ,  $V = 4079(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.12$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 298$  K,  $\mu = 4.68$  cm<sup>-1</sup>.  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å),  $2\theta_{\text{max.}} = 115^\circ$ .  $R = 0.069$  und  $R_w = 0.149$  für 1428 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Experimentelles: Ein farblos, aus einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Lösung erhaltener Kristall wurde auf einen Glasfaden geklebt und auf einem Syntex-P1-Diffraktometer montiert. Systematische Auslöschungen waren für  $hkl$ -Reflexe mit  $h + k \neq 2n$  sowie für  $h0l$ -Reflexe mit  $l \neq 2n$  vorhanden. Die Gitterparameter wurden aus Kleinste-Quadrate-Anpassungen von 29 präzise zentrierten Reflexen ( $15.7^\circ < 2\theta < 39.7^\circ$ ) bestimmt. Drei intensitätsstarke Reflexe ( $2\ 0\ 4$ ,  $9\ 1\ 0$ ,  $1\ -3\ 2$ ) wurden zur Überprüfung der Stabilität des Kristalls alle 97 Reflexe gemessen. Die Intensität dieser Reflexe nahm während der Messung (54.9 h) nicht ab. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie Korrekturen zur Sekundärauslöschung verwendet. Es wurden dieselben Programme verwendet wie bei der Strukturlösung von **5**. Die Atome wurden mit Direkten Methoden lokalisiert (SHELX86). Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Boratome wurde isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome von CH-Einheiten des Carborans sowie das der OH-Gruppe konnten lokalisiert und in der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt werden, ihre Parameter wurden aber nicht verfeinert. Die Wasserstoffatome von Methyl- und Methylengruppen wurden auf berechneten Lagen platziert. Wasserstoffatomen wurden isotrope Temperaturfaktoren zugeordnet, die auf den Werten der an sie gebundenen Atome basierten. Max./min. Restelektronendichte in der endgültigen Differenz-Elektronendichtekarte  $0.21/-0.25$  e Å<sup>-3</sup>. Die Streufaktoren der Wasserstoffatome bei den Strukturlösungen von **5** und **6** wurden einer Arbeit von Stewart et al.<sup>[18]</sup> entnommen, die der anderen Atome aus Lit. [19] In dieser Arbeit wurden teilweise modifizierte Versionen folgender Programme verwendet: CARESS (Broach, Coppens, Becker und Blessing; Peakprofilanalyse, Lorentz- und Polarisationskorrektur), ORFLS (Busing, Martin und Levy, Strukturfaktorberechnung und Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung), SHELXL (Sheldrick, Kristallstrukturverfeinerung), SHELX86 (Sheldrick, Kristallstrukturlösung), ORTEP (Johnson). c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101178“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[12] a) K. Burak, Z. Ciunik, T. Glowiak, *J. Chem. Cryst.* **1994**, *24*, 503–506; b) P. D. Robinson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1728–1732.

[13] a) M. L. Greer, H. Sarker, M. E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10460–10467; b) R. Glaser, R. K. Murmann, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1047–1058, zit. Lit.

- [14] V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1988**, *20*, 1–68, zit. Lit.  
 [15] H. Nakamura, M. Sekido, Y. Yamamoto, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2825–2830.  
 [16] a) P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**, S. 139–157; b) M. Freifelder, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Procedures and Commentary*, Wiley, New York, **1978**, S. 53–64.  
 [17] Zufällige Überlappung der Signale, abgeschätzt durch eine HMQC-NMR-Untersuchung von **5** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ .  
 [18] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3183.  
 [19] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *The International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, **1974**.

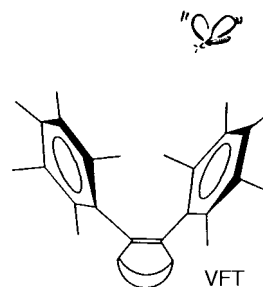
## Eine effiziente „Venusfliegenfalle“ für die reversible Bindung von Stickstoffmonoxid\*\*

Rajendra Rathore, Sergey V. Lindeman und Jay K. Kochi\*

Die intermolekulare nichtkovalente Bindung von Gastmolekülen durch synthetische makromolekulare Wirte ist seit der ersten Entdeckung von Kronenethern durch Pedersen<sup>[1]</sup> ein rasch anwachsendes Forschungsgebiet.<sup>[2]</sup> Die einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Wirt-Gast-Strukturen sind der Schlüssel für zukünftige Entwicklungen von nanomolekularen Bauteilen, Chemosensoren usw.<sup>[3]</sup> Wir beschreiben hier die Synthese eines neuartigen *cis*-Stilbenliganden, der ein neutrales zweiatomiges Molekül wie Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ), das von erheblichem biologischem Interesse ist,<sup>[4]</sup> fest bindet.

Der Kohlenwasserstoffligand 1,2-Bis(pentamethylphenyl)bicyclo[2.2.2]octen VFT (Venus flytrap, „Venusfliegenfalle“)<sup>[5]</sup> hat eine einzigartige Molekülstruktur, bei der zwei Pentamethylphenylgruppen durch das starre Bicyclooctengerüst in eine Stellung gezwungen werden, in der sie cofacial eng nebeneinanderliegen,<sup>[6]</sup> was auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Bei der Aktivierung des VFT durch Oxidation in Dichlormethan entsteht leicht das stabile Radikalkation  $\text{VFT}^{+\cdot}$ ,<sup>[7]</sup> das mit gasförmigem Stickstoffmonoxid sofort eine tiefblaue Lösung ergibt. Eine quantitative IR-spektroskopische Analyse der blauen Lösung zeigt, daß das Stickstoffmonoxid vollständig aufgenommen wird, da eine charakteristische Absorption bei  $1885\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einer einzigen N-O-Streckschwingung, beobachtet wird.<sup>[8]</sup> Wegen der hohen



[\*] Professor J. K. Kochi, R. Rathore, S. V. Lindeman  
 Department of Chemistry  
 University of Houston  
 Houston, TX 77204-5641 (USA)  
 E-mail: cjulian@pop.uh.edu

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation für die finanzielle Unterstützung.