

$2.44 > \theta > 26.30^\circ$, 4718 unabhängige und 3655 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 300 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden, $R = 0.0328$, $R_w = 0.0529$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.677 e Å^{-3} . – Kristallstrukturanalyse von **5b**: $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NOILiTi}$, $M_r = 547.28$, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.36 \times 0.32 \text{ mm}^3$, $a = 10.471(2)$, $b = 12.893(2)$, $c = 19.259(3) \text{ Å}$, $\beta = 100.13(1)^\circ$, $V = 2559.5(7) \text{ Å}^3$, $T = 183(2) \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.420 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.556 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1112$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $\omega/20$ -Scan, 5340 gemessene Reflexe ($\pm h, -k, +l$), $2.41 > \theta > 26.32^\circ$, 5186 unabhängige und 3959 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 276 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden, $R = 0.0298$, $R_w = 0.0544$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.558 e Å^{-3} ; b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungnummern CSD-407632, -407634 und -407633 angefordert werden.

- [21] Bisher wurden nur wenige Ti-I-Bindungslängen von Titan(IV)-iodiden beschrieben, z. B.: a) $[(2,6-t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{TiI}]$: $2.634(8) \text{ Å}$, S. L. Latesky, J. Keddington, A. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 995–1001; b) $[(\mu-\text{C}_2\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{TiI}_2$: $2.763(4)$, $2.730(3) \text{ Å}$, A. J. Edwards, N. J. Burke, C. M. Dobson, K. Prout, S. J. Heyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4637–4653; c) $[(\text{C}_5\text{H}_4-\text{SiMe}_3)_2\text{TiI}_2]$: $2.771(3) \text{ Å}$, M. G. B. Drew, E. Delgado, E. Hernandez, P. K. Baker, N. Mansilla, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2168–2170; d) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ti}(\text{I})\text{O}]_4$: $2.667(4) \text{ Å}$, C. O. Kienitz, C. Thöne, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 843–845; e) $[1,2-(\text{Me}_3\text{SiN})_2-(\text{cyclo}-\text{C}_6\text{H}_{10})\text{TiI}_2]$: $2.6321(7) \text{ Å}$, B. Tsuie, D. C. Swenson, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1997**, 1392–1400. Die Ti-I-Bindung von **5b** ($2.8012(7) \text{ Å}$) ist durch den Li-I-Kontakt gegenüber der von **5a** ($2.7893(6) \text{ Å}$) naturgemäß etwas länger.
- [22] Der Li-I-Abstand von **5b** ist mit $2.874(6) \text{ Å}$ nur unwesentlich größer als in komplexierten monomeren Lithiumiodiden: a) $[\text{Li}(\text{pmедин})]$ ($\text{pmедин} = \text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-Pentamethyldiethylentriamin}$): $2.75(3)$, $2.67(3) \text{ Å}$, C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 987–990; b) $[\text{Li}(\text{NC}_3\text{H}_3-3,5-\text{Me}_2)_3]$: $2.80(1) \text{ Å}$, C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 991–995. Ungewöhnlich ist allerdings, daß das Li^{+} -Ion von vier unterschiedlichen Bindungspartnern umgeben ist.
- [23] a) $[(\text{Li}(\text{thf}))_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)]_2$; M. G. Gardiner, C. L. Raston, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1995**, *14*, 1339–1353; b) $[(\text{Li}(\text{tmeda}))_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)]$; L. D. Field, M. G. Gardiner, B. A. Messerle, C. L. Raston, *Organometallics* **1992**, *11*, 3566–3570; c) $[(\text{Li}(\text{tmeda}))_2(\text{Ph})\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{Ph})]$; D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C6–C10; d) $[(\text{Li}(\text{thf}))_2((4-\text{MeC}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(4-\text{MeC}_6\text{H}_4))]$; J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57–61.
- [24] D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *Organometallics* **1995**, *14*, 3132–3134.

(1,4-Diaza-1,3-dien)titan- und -niobhalogenide: ungewöhnliche Strukturen durch intramolekulare C–H…Halogen-Wasserstoffbrücken**

Thomas Spaniel, Helmar Görts und Joachim Scholz*

In den letzten Jahren haben systematische Untersuchungen von Wasserstoffbrückenbindungen bei der Entwicklung von Synthesen für Supramoleküle und des Kristall-Engineerings stark zugenommen.^[1] Dabei richtet sich das Interesse mehr und mehr auch auf solche Wasserstoffbrücken, die nicht zu den konventionellen starken O–H…O- und N–H…O-Brücken (Energien 20 – 40 kJ mol^{-1}) zählen. In vielen organischen und metallorganischen Verbindungen wirken häufig C–H-Einheiten als H-Brücken-Donoren und bilden mit geeigneten H-Brücken-Acceptoren, zumeist Sauerstoff (C–H…O) oder Stickstoff (C–H…N), schwache Wasserstoffbrücken (Energien $< 20 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[2] Widersprüchlich sind jedoch Aussagen darüber, ob auch Chlor oder andere Halogenatome H-Brücken-Acceptoren sein können. Während einerseits die Existenz von C–H…Cl-Wasserstoffbrücken in Frage gestellt wird,^[3] sind andererseits schon seit 1982 einzelne Beispiele für solche Wechselwirkungen bekannt.^[2a] Nahezu alle diese Verbindungen sind allerdings salzartig und enthalten Cl^- -Ionen. Bisher sind kaum Verbindungen bekannt, in denen Chloratome kovalent gebunden und dennoch an C–H…Cl-Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Bei den meisten der bisher nachgewiesenen C–H…Cl-Wechselwirkungen handelt es sich zudem um intermolekulare Wechselwirkungen,^[4] die obendrein lediglich im Kristall beobachtet wurden.^[2a, 5]

Wir haben jetzt bei Untersuchungen zur Chemie von (1,4-Diaza-1,3-dien)halogenid-Komplexen der frühen Übergangsmetalle festgestellt, daß es diese C–H…Cl-Wasserstoffbrücken mit kovalent gebundenem Chlor tatsächlich gibt und daß sie nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung auftreten können.^[6, 7] Wir berichten hier über die Synthese von Bis(isopropyl)glyoxaldiiimin- und Bis(cyclohexyl)glyoxaldiiimintitan- und -niobhalogeniden und zeigen, daß intramolekulare C–H…Halogen-Wasserstoffbrücken sogar die Molekülgeometrien dieser 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe maßgeblich beeinflussen können.

Die neuen Bis(isopropyl)glyoxaldiiimin- und Bis(cyclohexyl)glyoxaldiiimintitan- und -niobhalogenide lassen sich in mäßigen bis guten Ausbeuten durch Umsetzung der Dilithium(1,4-diaza-1,3-dien)-Verbindungen **1a**, **b** mit den jeweiligen Metallhalogeniden im Molverhältnis 1:1 herstellen (Schema 1). Sowohl die Titanchlorid- als auch die Titanbromidkomplexe **2a**, **b** bzw. **3a**, **b** fallen als leuchtend rote kristalline Feststoffe an,^[8] die Niobverbindungen **4a**, **b** bilden

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Scholz, Dipl.-Chem. T. Spaniel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße, D-06099 Halle

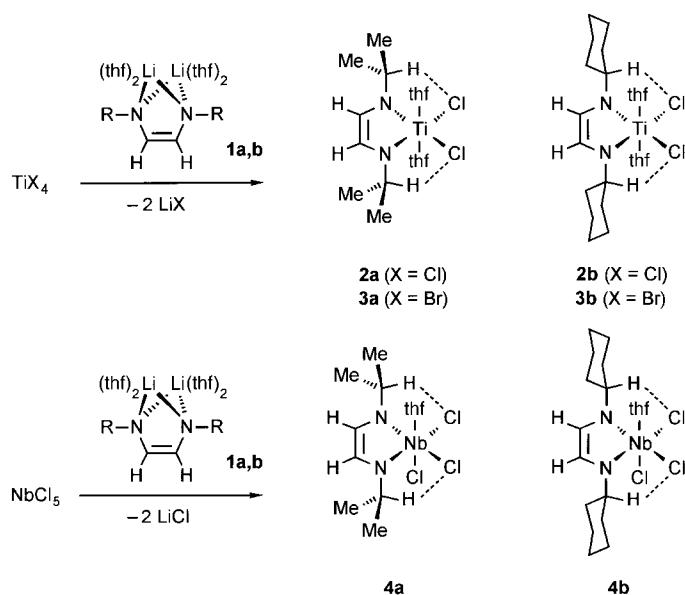
Fax: (+49) 345-55-25621

E-mail: j.scholz@chemie.uni-halle.de

Dr. H. Görts

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayer AG gefördert. Herrn Dr. B. Hessen, Groningen, danken wir für wertvolle Hinweise.



Schema 1. Synthese der (1,4-Diaza-1,3-dien)titan(IV)- und -niob(V)-Halogenide **2a–4a** ($R = i\text{Pr}$) und **2b–4b** ($R = \text{Cyclohexyl}$).

bernsteinfarbene Kristalle. Sie sind durchweg luft- und feuchtigkeitsempfindlich und gut in THF, weniger gut in Diethylether und kaum in aliphatischen Lösungsmitteln löslich. Die ^1H -NMR-Spektren der neuen 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe enthalten wenige Signale, was auf hochsymmetrische Moleküle hindeutet (Tabelle 1). Die Zuordnung dieser Signale bereitet allerdings Schwierigkeiten. Keine Erklärung findet sich beispielsweise für die überraschend starke Tieffeldverschiebung der Methinprotonensignale der Isopropyl- und der Cyclohexylgruppen von **2a** und **3a** bzw. **2b** und **3b** ($\delta = 6.99 – 6.22$).^[9] Bemerkenswert ist auch die Hochfeldverschiebung des Signals für die Azomethinprotonen ($\delta = 4.21 – 3.75$). Bei

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten von **2a**, **b**, **3a**, **b** und **4a**, **b**.^[a]

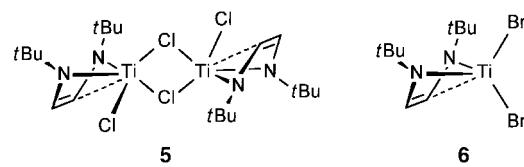
2a: ^1H -NMR: $\delta = 6.63$ (sept., $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 2H; NCHMe_2), 4.21 (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 3.62 (m, 8H; OCH_2 , THF), 1.77 (m, 8H; OCH_2CH_2 , THF), 1.09 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 12H; NCHMe_2). ^{13}C -NMR: $\delta = 151.87$ (ddd, $^1J(\text{C},\text{H}) = 168.4$, $^2J(\text{C},\text{H}) = 10.2$, $^3J(\text{C},\text{H}) = 6.9$ Hz; $\text{HC}=\text{CH}$), 68.21 (t; OCH_2 , THF), 57.59 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 144.3$ Hz; NCHMe_2), 26.25 (t; OCH_2CH_2 , THF), 24.25 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 125.5$ Hz; NCHMe_2)

2b: ^1H -NMR: $\delta = 6.22$ (tt, 2H; NCH , $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 4.14 (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 3.62 (m, 8H; OCH_2 , THF), 1.97 (m, 4H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.78 (m, 8H; OCH_2CH_2 , THF), 1.77 (m, 4H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.65–1.45 (m, 8H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.00 (m, 4H, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$); ^{13}C -NMR: $\delta = 116.20$ (ddd, $^1J(\text{C},\text{H}) = 167.9$, $^2J(\text{C},\text{H}) = 9.9$, $^3J(\text{C},\text{H}) = 6.9$ Hz; $\text{HC}=\text{CH}$), 68.22 (t; OCH_2 , THF), 66.77 (d; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 35.28 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126.8$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 27.09 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 125.7$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.24 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 130.7$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.33 (t, OCH_2CH_2 , THF)

3a: ^1H -NMR: $\delta = 6.99$ (sept., $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, 2H; NCHMe_2), 3.86 (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 3.62 (m, 8H; OCH_2 , THF), 1.77 (m, 8H; OCH_2CH_2 , THF), 1.07 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, 12H; NCHMe_2); ^{13}C -NMR: $\delta = 113.10$ (ddd, $^1J(\text{C},\text{H}) = 169.0$, $^2J(\text{C},\text{H}) = 10.5$, $^3J(\text{C},\text{H}) = 6.9$ Hz; $\text{HC}=\text{CH}$), 68.22 (t; OCH_2 , THF), 58.60 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 143.3$ Hz; NCHMe_2), 26.29 (t; OCH_2CH_2 , THF), 24.28 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 125.8$ Hz; NCHMe_2)

3b: ^1H -NMR: $\delta = 6.57$ (tt, 2H; NCH , $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 3.75 (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 3.58 (m, 8H; OCH_2 , THF), 1.97 (m, 4H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.77 (m, 4H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.74 (m, 8H; OCH_2CH_2 , THF), 1.62–1.43 (m, 6H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.05–0.81 (m, 6H, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$); ^{13}C -NMR: $\delta = 113.37$ (ddd, $^1J(\text{C},\text{H}) =$

den ähnlichen Bis(*tert*-butyl)glyoxalimintitankomplexen **5** und **6** erscheinen diese Signale dagegen in den olefinischen Bereichen der Spektren ($\delta = 5.88$ (**5**),^[8] 5.78 (**6**)^[10a]), wo sie wegen der Endiamidstruktur dieser Verbindungen auch erwartet werden.



Röntgenkristallstrukturanalysen von **2b** und **4a** waren notwendig, um die Ursachen dieser ungewöhnlichen NMR-Daten herauszufinden.^[11] Das hervorstechendste Strukturmerkmal von **2b** sind zweifellos die kurzen Abstände zwischen den Chloratomen Cl1 sowie Cl2 und den Wasserstoffatomen H3 bzw. H7 der Cyclohexylringe (jeweils 2.59(4) Å, Abb. 1). Sie sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Chlor und Wasserstoff (1.75 bzw. 1.20 Å)^[12] und bedingen offensichtlich die starke Entschirmung von H3 und H7, die zu der unerwarteten Tieffeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals führt.

Diese C–H…Cl-Wasserstoffbrücken haben erhebliche Konsequenzen für die Struktur von **2b**: Mit 2.034(4) und 2.037(3) Å sind die Ti–N-Abstände im Vergleich zu anderen (1,4-Diaza-1,3-dien)titankomplexen (Ti–N 1.908(2), 1.910(2) Å (**5**),^[8] Ti–N 1.908(2), 1.910(2) Å (**6**)^[10]) oder zu Titanamidverbindungen (durchschnittlicher Ti–N-Abstand 1.939 Å)^[13] auffallend groß und übertreffen sogar die Summe der Kovalenzradien (Ti–N 2.024 Å).^[14] Ein π -Bindungsanteil an diesen Bindungen ist damit auszuschließen. Um so mehr überrascht es, daß die beiden Stickstoffatome dennoch trigonal planar umgeben sind und der Fünfring

167.5, $^2J(\text{C},\text{H}) = 10.6$, $^3J(\text{C},\text{H}) = 6.8$ Hz; $\text{HC}=\text{CH}$, 68.23 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 144.1$ Hz; OCH_2 , THF), 67.64 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 136.9$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 35.33 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126.4$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 27.04 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126.4$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.67 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126.0$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.29 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 131.6$ Hz; OCH_2CH_2 , THF)

4a: ^1H -NMR (25 °C): $\delta = 5.46$ (br. s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 5.31 (sept., $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 2H; NCHMe_2), 3.62 (m, 4H; OCH_2 , THF), 1.77 (m, 4H; OCH_2CH_2 , THF), 1.13 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 4H; NCHMe_2); ^1H -NMR (−80 °C): $\delta = 5.50$ (m, 2H; NCHMe_2), 5.08 (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 3.62 (m, 4H; OCH_2 , THF), 1.77 (m, 4H; OCH_2CH_2 , THF), 1.13 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.7$ Hz, 6H; NCHMe_2), 1.02 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.9$ Hz, 6H; NCHMe_2); ^{13}C -NMR: $\delta = 115.83$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 180.7$ Hz; $\text{HC}=\text{CH}$), 68.26 (t; OCH_2 , THF), 61.05 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 142.7$ Hz; NCHMe_2), 26.27 (t; OCH_2CH_2 , THF), 22.62 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 127.1$ Hz; NCHMe_2)

4b: ^1H -NMR (25 °C): $\delta = 5.56$ (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 4.88 (tt, 2H; NCH , $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 3.62 (m, 4H; OCH_2 , THF), 1.96 (m, 4H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.78 (m, 4H; OCH_2CH_2 , THF), 1.77 (m, 4H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.61 (m, 2H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 1.40–1.05 (m, 10H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$); ^1H -NMR (−80 °C): $\delta = 5.14$ (s, 2H; $\text{HC}=\text{CH}$), 5.09 (m, 2H; NCH , $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 3.62 (m, 4H; OCH_2 , THF), 1.80 (m, 4H; OCH_2CH_2 , THF), 1.90–0.85 (m, 20H; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$); ^{13}C -NMR: $\delta = 114.40$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 180.0$ Hz; $\text{HC}=\text{CH}$), 69.03 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 141.0$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 68.20 (t; OCH_2 , THF), 33.59 (t, $^1J(\text{C},\text{H}) = 132.2$ Hz; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.46 (t; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.31 (t; $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), 26.25 (t; OCH_2CH_2 , THF)

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 25 °C und von **4a,b** zusätzlich bei −80 °C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 300.075 (^1H) und 75.462 MHz (^{13}C) an einem Varian-Gemini-300-BB-Spektrometer aufgenommen. Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

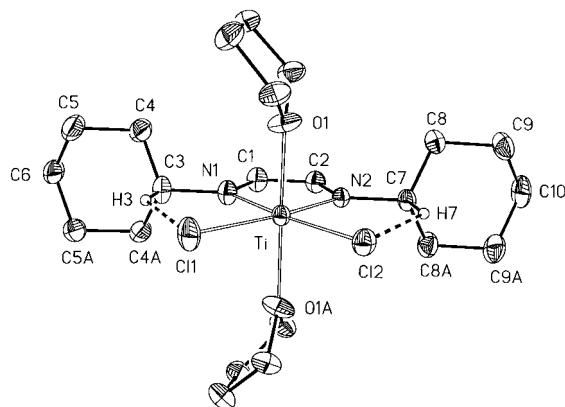


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-Cl1 2.399(1), Ti-Cl2 2.386(1), Ti-N1 2.034(4), Ti-N2 2.037(3), Ti-O1 2.102(2), Ti-O1a 2.102(2), N1-C1 1.363(5), N2-C2 1.364(6), C1-C2 1.374(6), H3-Cl1 2.59(4), H7-Cl2 2.59(4); N1-Ti-N2 78.0(1), Cl1-Ti-Cl2 95.56(5), O1-Ti-O2 173.8(1), Ti-Cl1-H3 77(3), Ti-Cl2-H7 78(3), C3-H3-Cl1 137(3), C7-H7-Cl2 131(3); Winkelsummen an N1 und N2 360° (Spiegelebene).

$\text{Ti}(\text{N1}-\text{C1}=\text{C2}-\text{N2})$ im Unterschied zu dem in **5** und **6** nicht gefaltet ist (Ti, N1, N2, C1 und C2 liegen in der Spiegelebene). Wie bei vielen Enaminen resultiert die sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome in **2b** offensichtlich aus einer Wechselwirkung der N-Elektronenpaare mit den p_{π} -Orbitalen der C1=C2-Bindung.^[15] Durch diese Ladungsverteilung wird verständlich, warum die betroffenen Azomethinwasserstoffatome H1 und H2 so stark abgeschirmt und deren ^1H -NMR-Signal hochfeldverschoben ist. Mit der Aufweitung der Ti-N-Bindungen ist eine Abnahme der Ladungsdichte am Titanatom verbunden, zumal auch die Ti-Cl-Bindungen (2.398(2) und 2.387(2) Å) wegen der C-H \cdots Cl-Brücken relativ lang sind.^[16] Dieses Ladungsdefizit wird durch zwei THF-Liganden kompensiert, so daß das Titanatom im Unterschied zu dem in **5** und **6** sechsfach koordiniert ist.

Auch in den Niobverbindungen **4a** und **4b** ist das Metallatom sechsfach koordiniert, allerdings wird zum Erreichen der Oktaedergeometrie nur ein THF-Molekül benötigt. An

der Struktur von **4a** wird deutlich, daß dieses THF-Molekül anders als beim Bis(*tert*-butyl)glyoxaldiminniobkomplex **7**^[10b] in *trans*-Stellung zu einem Chloratom an das Niobatom koordiniert ist (Abb. 2).^[11b, 17] Diese Ligandenanordnung wird deshalb bevorzugt, weil

sich auf diese Weise wie bei **2b** zwei Chloratome in der Ebene des 1,4-Diaza-1,3-diens befinden und mit den Methinwasserstoffatomen der Isopropylgruppen C-H \cdots Cl-Wasserstoffbrücken bilden können (H-Cl 2.68(4) und 2.69(4) Å; C-H-Cl 125(3) und 126(3)°). Alle weiteren charakteristischen Strukturmerkmale von **4a**, die auf diese C-H \cdots Cl-Brücken zurückzuführen sind, entsprechen folglich denen des Titankomplexes. Durch den unterschiedlichen Einfluß der Liganden Chlor und THF an den axialen Oktaederpositionen ist der $\text{Nb}(\text{N1}-\text{C1}=\text{C2}-\text{N2})$ -Fünfring allerdings entlang der N1-N2-Achse ($\theta = 6.3(2)^\circ$) etwas gefaltet.^[18]

Das überraschende Auftreten der intramolekularen C-H \cdots Halogen-Wasserstoffbrücken bei den Isopropyl- und Cyclo-

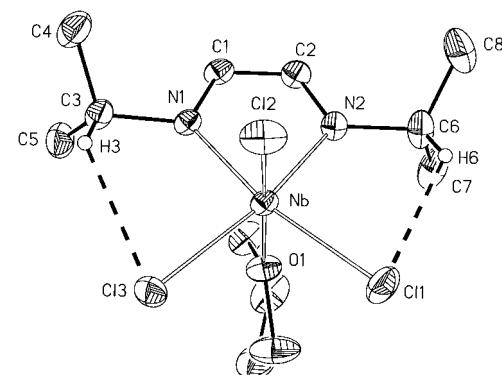


Abb. 2. Struktur von **4a** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb-Cl1 2.3794(8), Nb-Cl2 2.3877(8), Nb-Cl3 2.3955(8), Nb-N1 2.048(2), Nb-N2 2.057(2), Nb-O 2.188(2), N1-C1 1.366(3), N2-C2 1.369(3), C1-C2 1.351(4), Cl3-H3 2.69(4), Cl1-H6 2.68(4); N1-Nb-N2 74.88(8), Cl1-Nb-Cl2 90.90(3), Cl1-Nb-Cl3 101.64(3), Cl2-Nb-Cl3 91.52(3), O-Nb-Cl2 171.90(5), Nb-Cl1-H6 77(3), Nb-Cl3-H3 74(3), C3-H3-Cl3 125(3), C6-H6-Cl1 126(3); Winkelsummen an N1 359.9(2), an N2 359.6(2)°; Faltungswinkel (Nb,N1,N2)-(N1,C1,C2,N2) $\theta = 6.3(2)^\circ$.

hexyl-substituierten 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexen **2**, **3** und **4** stimmt mit den Ergebnissen von Taylor und Kennard überein, wonach C-H-Einheiten häufig dann als H-Brücken-Donoren auftreten, wenn sie sich in α -Position zu einem Stickstoffatom befinden.^[2a] Ob weitere strukturelle Voraussetzungen für das Auftreten einer C-H \cdots Halogen-Wasserstoffbrücke, wie die zusätzliche Unterstützung durch ein resonanzstabilisiertes Ligandsystem, generell erforderlich sind und inwieweit diese intramolekularen C-H \cdots Halogen-Wasserstoffbrücken hinsichtlich der Komplexgeometrie und der Wahl des Halogenatoms variabel sind,^[19] wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

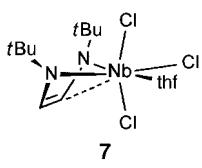
Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

2a: Eine Lösung von **1a** (12.20 mmol), hergestellt aus $i\text{PrN}=\text{CHCH}=\text{N}i\text{Pr}$ (1.71 g, 12.20 mmol) und Lithiumgrieß (0.169 g, 24.40 mmol) in 50 mL THF, wird bei -78°C in eine Lösung aus $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (4.07 g, 12.20 mmol) und 150 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 mL Diethylether extrahiert. Aus dem Extrakt fallen bei -20°C rote Kristalle von **2a** aus (3.84 g, 78%).

2b: Wie für **2a** beschrieben wird durch Umsetzen von **1b** (21.46 mmol), hergestellt aus $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{N}=\text{CHCH}=\text{N}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$ (4.73 g, 21.46 mmol) und Lithiumgrieß (0.298 g, 42.92 mmol), mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (7.17 g, 21.47 mmol) **2b** erhalten (6.95 g, 67%). Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus Diethylether/THF erhalten.

3a: TiBr_4 (4.58 g, 12.46 mmol) wird bei -78°C in 150 mL THF gelöst und bei dieser Temperatur tropfenweise mit einer Lösung von **1a** (12.46 mmol), hergestellt aus $i\text{PrN}=\text{CHCH}=\text{N}i\text{Pr}$ (1.75 g, 12.46 mmol) und Lithiumgrieß (0.173 g, 24.92 mmol) in 50 mL THF, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 mL Diethylether extrahiert. Bei -5°C scheiden sich aus dem Extrakt rote Kristalle von **3a** ab (4.97 g, 81%).

3b: Wie für **3a** beschrieben wird durch Umsetzen von **1b** (9.55 mmol), hergestellt aus $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{N}=\text{CHCH}=\text{N}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$ (2.10 g, 9.55 mmol) und Lithiumgrieß (0.133 g, 19.10 mmol), mit TiBr_4 (3.51 g, 9.55 mmol) **3b** erhalten (3.83 g, 70%).



4a: Eine Lösung von **1a** (10.42 mmol), hergestellt aus $i\text{PrN}=\text{CHCH}=\text{NiPr}$ (1.46 g, 10.42 mmol) und Lithiumgrieß (0.145 g, 20.84 mmol) in 100 mL THF, wird bei -78°C zu einer Lösung von NbCl_5 (2.82 g, 10.42 mmol) in 150 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum bis auf ein Restvolumen von 50 mL abdestilliert. Zu diesem Reaktionsgemisch werden ca. 100 mL Diethylether gegeben. Dabei fällt das Lithiumchlorid nahezu vollständig aus und wird durch mehrmaliges Filtrieren der Lösung abgetrennt. Das Filtrat wird mehrere Tage bei -20°C aufbewahrt, wobei sich **4a** als ockerfarbener, mikrokristalliner Feststoff absetzt. Durch Umkristallisation aus THF erhält man gelbbraune, analysenreine Kristalle von **4a** (2.49 g, 58%).

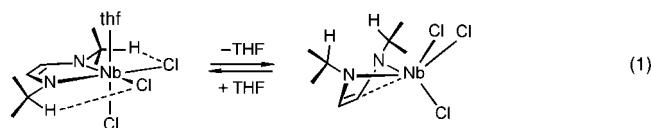
4b: Wie für **4a** beschrieben wird durch Umsetzen von **1b** (9.65 mmol), hergestellt aus ($\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{CHCH}=\text{N}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$) (2.13 g, 9.65 mmol) und Lithiumgrieß (1.34 g, 19.30 mmol), mit NbCl_5 (2.61 g, 9.65 mmol) **4b** hergestellt (2.61 g, 55%). Quaderförmige, bernsteinfarbene Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden nach Umkristallisation aus THF erhalten.

Eingegangen am 12. Dezember 1997 [Z11257]

Stichwörter: Heterodiene • Niob • N-Liganden • Titan • Wasserstoffbrücken

- [1] a) R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320–326; b) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126; c) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397–407; d) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361; e) D. Philip, J. F. Stoddart, *ibid.* **1996**, *108*, 1242–1286 bzw. **1996**, *35*, 1154–1196; f) D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 81–87; g) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *ibid.* **1997**, *30*, 393–401.
- [2] a) R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063–5070; b) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296; c) T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727–733; d) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 159–165; e) F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1997**, 1673–1674.
- [3] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441–449; b) U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747–9754.
- [4] Ein interessantes Beispiel für eine intermolekulare C–H \cdots Cl-Wasserstoffbrücke ist der Platinkomplex $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_2-2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-4-(\equiv\text{CH})]\text{H-Cl}$ 2.60(17) Å, C–H–Cl 157.0(14) $^\circ$. Die intermolekularen C–H \cdots Cl-Brücken führen in diesem Fall zur Bildung einer linearen Polymerstruktur: S. L. James, G. Verspui, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1996**, 1309–1310.
- [5] O. Navon, J. Bernstein, V. Khodorkovsky, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 601–603.
- [6] Veröffentlichungen von Brookhart et al. über die besondere Aktivität des Katalysatorsystems 1,4-Diaza-1,3-dien/NiBr/Methylalumoxan in der Olefinpolymerisation geben den Anstoß, unsere Untersuchungen zur Chemie von 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexen der frühen Übergangsmetalle^[7] auch auf die 1,4-Diaza-1,3-dien-Metallhalogenide auszuweiten: a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6416; b) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007; c) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268.
- [7] a) J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhle, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279–2285; b) J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *ibid.* **1991**, *124*, 1035–1039; c) J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *ibid.* **1993**, *126*, 57–61; d) R. Goddard, C. Krüger, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, J. Scholz, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 519–528; e) B. Richter, J. Scholz, B. Neumüller, R. Weimann, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 365–372; f) B. Richter, J. Scholz, J. Sieler, K.-H. Thiele, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2865–2867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2649–2651; g) J. Scholz, H. Görls, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4378–4382.
- [8] tom Dieck et al. beschreiben einen roten Bis(isopropyl)glyoxalidimin-Komplex der Zusammensetzung $[(i\text{PrNCH}=\text{CHNiPr})\text{TiCl}_2(\text{thf})]$, der bei $100^\circ\text{C}/1$ Torr sublimiert werden kann und dabei das THF unter Bildung grüner Nadeln verliert. Breite Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen allerdings keine Strukturaussage zu. H. tom Dieck, H. J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191–197.
- [9] Zum Vergleich NMR-Daten der 1,4-Diaza-1,3-diene: a) *N,N'*-Bis(isopropyl)glyoxalidimin: $^1\text{H-NMR}$ ([D₈]THF, 20°C): $\delta = 7.83$ (s, 2H; N=CH), 3.44 (sept., $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.3$ Hz, 2H; NCHMe₂), 1.15 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.4$ Hz, 12H; NCHMe₂); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₈]THF, 25°C): $\delta = 160.28$ (ddd, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 160.9$, $^2\text{J}(\text{C},\text{H}) = 9.7$, $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) = 9.7$ Hz; N=CH), 62.07 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 132.1$ Hz; NCHMe₂), 24.30 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 126.0$ Hz; NCHMe₂); b) *N,N'*-Bis(cyclohexyl)glyoxalidimin: $^1\text{H-NMR}$ ([D₈]THF, 20°C): $\delta = 7.85$ (s, 2H; N=CH), 3.14 (m, 2H; NCH, *cyclo-C₆H₁₁*), 1.83–1.78 (m, 20H; *cyclo-C₆H₁₁*); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₈]THF, 25°C): $\delta = 160.87$ (ddd, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 161.6$, $^2\text{J}(\text{C},\text{H}) = 11.3$, $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) = 8.7$ Hz; N=CH), 70.13 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 130.1$ Hz; *cyclo-C₆H₁₁*), 34.91 (t, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 127.9$ Hz; *cyclo-C₆H₁₁*), 26.52, 25.16 (t; *cyclo-C₆H₁₁*).
- [10] a) H. J. Rieger, Dissertation, Universität Hamburg, **1992**; b) J. Scholz, H. Görls, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] a) Kristallstrukturanalyse von **2b**: $C_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ti}$, $M_r = 483.36$, rote Quadern, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.38 \times 0.36$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 8.759(2)$, $b = 12.243(2)$, $c = 14.292(3)$ Å, $\beta = 90.49(3)^\circ$, $V = 1532.6(5)$ Å³, $T = 183(1)$ K, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.047$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.470$ mm⁻¹, $F(000) = 516$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, $\omega/2\theta$ -Scan, 3877 Reflexe gemessen, davon 3648 symmetrieeunabhängige Reflexe im Bereich $2.72^\circ \leq \theta \leq 27.41^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.075$, 3174 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS), Strukturverfeinerung gegen F_o^2 (SHELX-93), Wasserstoffatome aus Differenzfouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert, 263 Parameter, $R_{\text{beob.}} = 0.056$, $wR2_{\text{beob.}} = 0.145$, GOOF = 1.057, min./max. Restelektronendichte $-0.89/0.79$ e Å⁻³; b) Kristallstrukturanalyse von **4a**: $C_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OCl}_3\text{Nb}$, $M_r = 411.59$, braune Quadern, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.36 \times 0.32$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 10.451(1)$, $b = 14.461(3)$, $c = 11.764(2)$ Å, $\beta = 99.14(1)^\circ$, $V = 1755.3(5)$ Å³, $T = 183(1)$ K, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.557$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.137$ mm⁻¹, $F(000) = 840$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, $\omega/2\theta$ -Scan, 3740 Reflexe gemessen, davon 3545 symmetrieeunabhängige Reflexe im Bereich $2.42^\circ \leq \theta \leq 26.28^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.015$, 2930 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskorrektur Psi-Scan, min./max. Transmission 0.213/0.271, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS), Strukturverfeinerung gegen F_o^2 (SHELX-93), Wasserstoffatome aus Differenzfouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert, 237 Parameter, $R_{\text{beob.}} = 0.029$, $wR2_{\text{beob.}} = 0.073$, GOOF = 1.036, min./max. Restelektronendichte $-0.55/0.34$ e Å⁻³. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408006 und -408007 angefordert werden.
- [12] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451; b) A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London, **1973**.
- [13] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [14] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [15] Am Beispiel ausgewählter Enamine wurde durch Kristallstrukturuntersuchungen ein Zusammenhang zwischen Stickstoffhybridisierung, C–N-Bindungslänge und $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung nachgewiesen. Ein Maß für die $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung ist die Winkelsumme an den N-Atomen. Beträgt die Winkelsumme wie bei **2b** oder **4a** 360°, dann ist der Stickstoff sp^2 -hybridisiert, was auf eine maximale $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung hinweist. Nimmt dagegen die $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung ab, dann erhöht sich der sp^3 -Hybridisierungsanteil des Stickstoffs und damit das Maß der Pyramidalisierung. a) A. G. Cook, *Enamines*, Marcel Dekker, 2. Aufl., New York, **1988**; b) K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3108–3135.
- [16] a) Ti-Cl-Bindungslängen zum Vergleich: $[\text{TiCl}_6]^{2-}$: 2.341(9) Å (Durchschnitt), I. A. Guzei, Ch. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4415–4420; b) $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$: 2.280(3)–2.256(3) Å, P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, K. Szczegot, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 679–683; c) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$: 2.293(2) (*trans*), 2.265(23) (*cis*) Å, T. Lis, J.

- Ejfler, J. Utko, P. Sloboda, *Pol. J. Chem.* **1992**, *66*, 93–99; d) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3394–3397.
 [17] Es ist auch möglich, die Anordnung der drei Chloratome in **4a** als *facial* und in **7** als *meridional* zu bezeichnen. J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **1988**, S. 536–538.
 [18] In den bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **4a** und **4b** sind die Signale der Methinprotonen der Isopropyl- sowie der Cyclohexylgruppen und die der Azomethinprotonen nicht so weit tieffeld- bzw. hochfeldverschoben wie bei den Titanhalogenidkomplexen. Dies deutet auf einen raschen Austauschvorgang hin, bei dem das THF aus dem Komplex reversibel abgespalten wird. Wir nehmen an, daß mit dieser Veränderung der Komplexgeometrie eine Vergrößerung der C–H···Cl-Abstände verbunden ist, die zum Aufbrechen der Wasserstoffbrücken führt. Gleichzeitig ist auch der Nb(N1-C1=C2-N2)-Ring stärker gefaltet [Gl. (1)]. Für diese Mole-



- küldynamik sprechen die Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren: Bei –80°C verlagert sich das Gleichgewicht dieses Austauschvorgangs offensichtlich auf die Seite des THF-Komplexes mit sechsfach koordiniertem Niob und intakten C–H···Cl-Brücken, da die Signale der Methinprotonen der Isopropyl- oder Cyclohexylgruppen weiter nach tiefem Feld und die Signale der Azomethinprotonen weiter nach hohem Feld wandern.
 [19] Es hat bisher viele Bemühungen gegeben, die Natur der Wasserstoffbrückenbindung zu verstehen. Eine völlig zufriedenstellende Theorie zur Erklärung aller Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung steht aber noch aus. Unstrittig ist immerhin, daß die C–H···X-Wechselwirkung (X = O, N, Cl) keine van-der-Waals-, sondern hauptsächlich eine elektrostatische Wechselwirkung ist. Sie nimmt mit dem Abstand viel schwächer ab und ist daher noch bei Entfernungen wirksam, die den van-der-Waals-Begrenzungen entsprechen oder größer sind als diese.^[1c–e]

Ein neuartiges Amidinium-verbrücktes polyedrisches Boran-Ion durch Einbau eines Acetonitrilmoleküls des Solvens**

Fangbiao Li, Kenneth Shelly, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

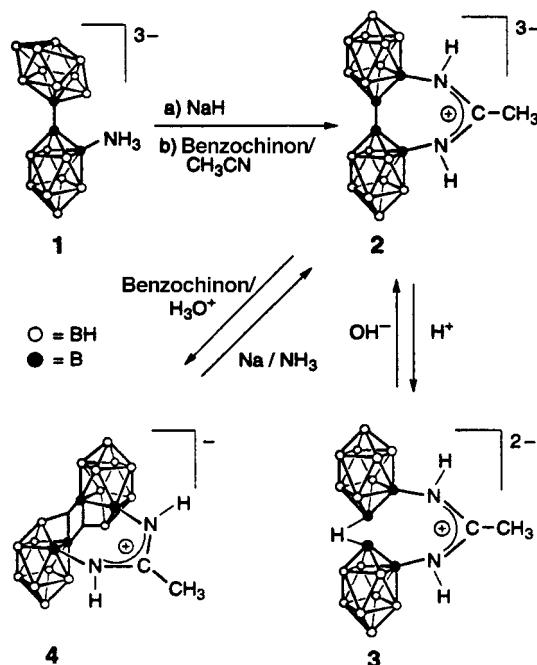
Derivate des polyedrischen Boran-Ions $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ ^[1] sind seit einigen Jahren von beträchtlichem Interesse. Wir haben gezeigt, daß die Oxidation der Sauerstoff-substituierten Verbindungen des Typs *ae*-[$B_{20}H_{17}OR$]⁴⁻ zu polyedrischen $[\mu\text{-}B_{20}H_{18}OR]^{2-}$ -Ionen^[2] führt. Dieser Befund und die Verfügbarkeit Amin-substituierter Derivate, die als Zielmoleküle

[*] Prof. M. F. Hawthorne, F. Li, Dr. K. Shelly, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-825-5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975). – In dieser Arbeit werden die folgenden Präfixe zur Bezeichnung von Isomeren verwendet: *ae* = apikal-äquatoriale Isomere von $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivaten ($[1\text{-}(2\text{-}B_{10}H_9)\text{-}B_{10}H_9]^{4-}$); *a²* = apikal-apicale Isomere von $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivaten ($[1\text{-}(1\text{-}B_{10}H_9)\text{-}B_{10}H_9]^{4-}$); *e²* = äquatorial-äquatoriale Isomere von $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivaten ($[2\text{-}(2\text{-}B_{10}H_9)\text{-}B_{10}H_9]^{4-}$).

für die Bor-Neutroneneinfangtherapie zur Tumorbehandlung^[3] geeignet sind, veranlaßte uns, diese Untersuchungen auf die Oxidation von *ae*-[$B_{20}H_{17}NH_3$]³⁻ **1** auszudehnen (Schema 1).^[3, 4] Das Anion **1** und ähnliche Aminderivate werden von Tumorzellen in vivo sehr gut und selektiv aufgenommen, wenn sie in Liposomen zum Ort des Tumors transportiert werden.^[3, 4] Dies wurde auf die leichte intrazelluläre Oxidierbarkeit von $[B_{20}H_{17}NH_2R]^{3-}$ -Ionen zu $[B_{20}H_{17}NH_2R]^{-}$ -Spezies zurückgeführt, von denen man annimmt, daß sie an intrazelluläre Proteine binden. Die Isolierung eines Oxidationsproduktes von *ae*-[$B_{20}H_{17}NH_3$]³⁻ und der Nachweis seiner biologischen Aktivität würden den postulierten Mechanismus der Tumorinhibierung stützen.

Bei den Studien zur Oxidation von **1** wurde nach einem Verfahren gesucht, die Oxidation in nichtwässrigem Medium durchzuführen. In Acetonitril gelöstes Benzochinon sowie Tetrachlorbenzochinon oxidieren $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ - und $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Ionen effizient zum $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ -Ion.^[5] Bei dem Versuch, **1** mit Benzochinon in Acetonitril zu oxidieren, erhielten wir allerdings wegen der unerwarteten Beteiligung von Solvensmolekülen ein ungewöhnliches Produkt. Es bildete sich das neuartige *a²*-[$(\mu\text{-}CH_3C(NH_2)_2)B_{20}H_{16}$]³⁻-Ion **2**, das eine Amidinium-verbrückte Struktur hat (Schema 1). Oxidierte man **2** mit weiterem Benzochinon in saurer wässriger Lösung, so entstand das $[(\mu\text{-}CH_3C(NH_2)_2)B_{20}H_{16}]^{-}$ -Ion **4** (Schema 1). So wohl **2** als auch **4** enthalten eine Amidiniumgruppe, die die beiden B_{10} -Käfige verbrückt. Bei **2** entsteht die Amidiniumbrücke aus einem Acetonitrilmolekül des Solvens in Gegenwart des Oxidans Benzochinon. Wir berichten hier über die Synthese, die Struktur und die Reaktionen von **4**.



Schema 1. Oxidation von **1**.

Nachdem $[(Me_3NH)_3][1]$ zur Deprotonierung mit NaH in trockenem CH_3CN umgesetzt wurde (die Deprotonierung der Ammoniogruppe ist nötig, da die Verbindung sonst nicht reagiert), gab man Benzochinon zu und erhielt so das Ion **2**