

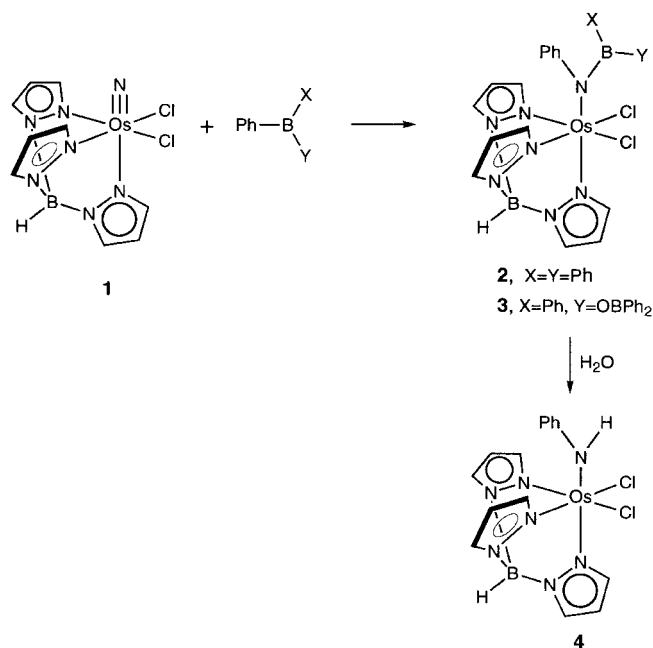
- [1] C. L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, **1989**.
- [2] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352–354.
- [3] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650–1663.
- [4] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [5] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [6] J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7190–7191.
- [7] H. L. Holland, *Organic Synthesis with Oxidative Enzymes*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [8] H. G. Davies, D. R. Kelly, R. H. Green, S. M. Roberts, *Biotransformations in Preparative Organic Chemistry: The Use of Isolated Enzymes and Whole-Cell Systems in Synthesis*, Academic Press, Boston, **1989**.
- [9] „My Thirty Years in Hydrocarbon Cages: From Adamantane to Dodecahedrane“: P. von R. Schleyer in *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**, S. 1–38.
- [10] R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1198–1202.
- [11] R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, *Top. Curr. Chem.* **1971**, *18*, 1–102.
- [12] H. Stetter, C. Wulff, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1366–1371.
- [13] P. von R. Schleyer, T. M. Gorrie, *Org. Prep. Proced. Int.* **1971**, *3*, 159–162.
- [14] R. C. Forth, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 789–796.
- [15] D. Lenoir, H.-U. Siehl, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. E19c, **1990**, S. 302–317.
- [16] S. H. Goh, K. C. Chan, H. L. Chong, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 381–384.
- [17] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3873–3878.
- [18] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase-Transfer Catalysis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [19] N. S. Zefirov, N. V. Averina, O. A. Fomicheva, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1994**, *30*, 533–536.
- [20] D. Bohme, G. I. Mackay, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 978–979.
- [21] M. Rabinowitz, Y. Cohen, M. Halpern, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 958–968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 960–970.
- [22] K. Bowden, R. S. Cook, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1407–1411.
- [23] M. Halpern, Y. Sasson, M. Rabinowitz, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1022–1025.
- [24] Y. Sasson, O. W. Webster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1200–1201.
- [25] Y. Sasson, F. Kitson, O. W. Webster, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 599–600.
- [26] D. T. Sawyer, C. Kang, A. Llobet, C. Redman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5817–5818.
- [27] E. V. Dehmlow, C. Bollmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5773–5776.
- [28] M. D. A. Hashem, P. Weyerstahl, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 211–213.
- [29] J. A. Orvik, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4933–4936.
- [30] „New Synthesis and Reactions of Organic Compounds: Reactions with Carbon Tetrachloride and other Perhalomethanes in Powdered Potassium Hydroxide – t-Butyl Alcohol“: C. Y. Meyers, W. S. Matthews, L. L. Ho, V. Kolb, T. E. Parady in *Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: G. V. Smith), Academic Press, Boston, **1977**, S. 197–278.
- [31] F. Minisci, F. Fontana, L. Zhao, S. Banfi, S. Quici *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8033–8036.
- [32] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.
- [33] G. H. Kruppa, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2162–2169.

## Insertion eines Osmiumnitrids in Bor-Kohlenstoff-Bindungen\*\*

Thomas J. Crevier und James M. Mayer\*

Die Aktivierung und Funktionalisierung von C-X-Bindungen ist in der Übergangsmetallchemie seit langem von Interesse. In den meisten Fällen wird das Kohlenstoffzentrum oder die Gruppe X direkt an das Metallzentrum gebunden. Wir berichten hier über neuartige Reaktionen, bei denen Aryl-Bor-Bindungen gespalten und sowohl die Aryl- als auch die Borylgruppe an einen Nitridoliganden gebunden werden. Formal handelt es sich um Insertionen des Nitridoliganden in B-C-Bindungen. Nitridokomplexe reagieren gewöhnlich unter Addition eines Elektrophils oder eines Nucleophils an das Stickstoffatom.<sup>[1]</sup> Zu den Reaktionen mit Elektrophilen gehören die Alkylierung von  $[\text{Os}(\text{N})\text{R}_4]^-$  zu  $[\text{Os}(\text{NMe})\text{R}_4]$  mit  $\text{MeI}$ <sup>[2a]</sup> sowie die reversible Addition von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  an  $[\text{CpOs}(\text{N})\text{R}_2]$  zu  $[\text{CpOs}(\text{NBF}_3)\text{R}_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).<sup>[2b]</sup> Die Addition von  $\text{PPh}_3$  ist eine typische nucleophile Reaktion mit der etwa  $[\text{Os}(\text{N})(\text{tpy})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  zu  $[\text{Os}(\text{NPPH}_3)(\text{tpy})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  ( $\text{tpy} = 2,2':6'2''\text{-Terpyridin}$ ) umgesetzt werden kann.<sup>[2c]</sup>

Die Reaktion des Nitridokomplexes  $[\text{TpOs}(\text{N})\text{Cl}_2]$  **1** ( $\text{Tp} = \text{HB}(\text{pz})_3$ , Hydrotris(pyrazolyl)borat)<sup>[3, 4]</sup> mit  $\text{BPh}_3$  (1 Äquiv.) führt schnell und in sehr guten Ausbeuten zur Borylanilido-verbindung  $[\text{TpOs}\{\text{N}(\text{Ph})\text{BPh}_2\}\text{Cl}_2]$  **2** (Schema 1). Bei der Reaktion mit  $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$  entsteht ein ähnliches Produkt:  $[\text{TpOs}\{\text{N}(\text{Ph})\text{B}(\text{Ph})\text{OBPh}_2\}\text{Cl}_2]$  **3**. Verbindung **2** reagiert in Lösung und im Feststoff schnell mit Luftfeuchtigkeit, wäh-



Schema 1. Synthese und Hydrolyse von **2** und **3**.

[\*] Dr. J. Mayer, T. Crevier  
Department of Chemistry, University of Washington  
Box 351700, Seattle, WA 98195–1700 (USA)  
Fax: (+1) 206-685-8665  
E-mail: mayer@chem.washington.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert. Wir danken Dr. David Barnhart für die Durchführung der Kristallstrukturbestimmungen.

rend man **3** an Luft kurzzeitig handhaben kann. Bei Umsetzungen mit Wasser werden die Bor-Stickstoff-Bindungen gespalten, und es entsteht das bekannte Osmium(IV)-anilid  $[\text{TpOs}(\text{NHPh})\text{Cl}_2]$  **4**.<sup>[4]</sup> Hydrolysiert man **2** entsteht daneben auch  $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$  (0.5 Äquiv.). Mit  $\text{PhBCl}_2$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  entstehen  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zufolge quantitativ ganz ähnliche Borylanilidokomplexe. Diese werden ebenfalls in Gegenwart von in Spuren vorhandener Feuchtigkeit zu **4** oder zu  $[\text{TpOs}\{\text{NH}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\text{Cl}_2]$  umgesetzt ( $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR).  $\text{BPh}_3$ ,  $\text{PhBCl}_2$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  reagieren mit **1** schnell,  $\text{Ph}_2\text{BOBPh}_2$  reagiert hingegen wesentlich langsamer. Gibt man **1** (1/3 Äquiv.) zu einer 1:1-Mischung aus  $\text{BPh}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  so erhält man ausschließlich und quantitativ **2** ( $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR). Beim Aufarbeiten an Luft erhält man **4** in guter Ausbeute.

Im Kristall liegen **2** und **3** Röntgenstrukturanalysen zufolge als isolierte Moleküle vor, in denen die Osmiumzentren nahezu oktaedrisch umgeben sind (Abb. 1, 2). Die Stickstoffzentren der Borylamidogruppen sind in beiden Verbindungen planar um-

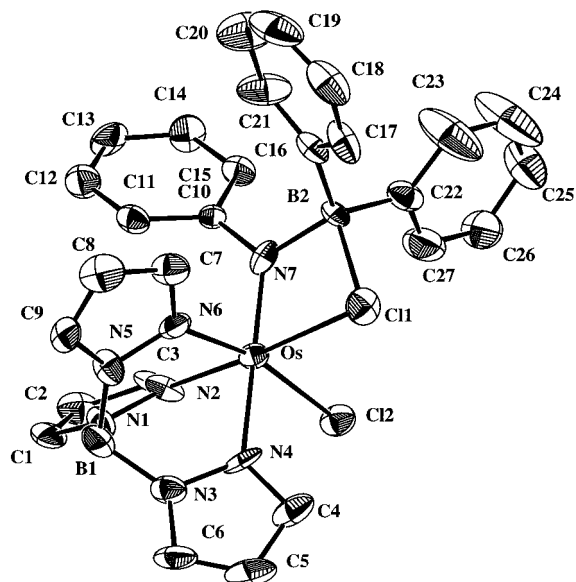


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Os-N7 1.884(10), Os-Cl1 2.404(3), Os-Cl2 2.354(3), N7-B(2) 1.600(20), B2-Cl1 2.078(14); Os-N7-B2 112.1(7).

geben (Winkelsumme an den N-Zentren  $359.2^\circ$  bzw.  $359.9^\circ$ ). Der B2-N8-Abstand von 1.60(2) Å in **2** weist auf eine lange Einfachbindung hin ( $\bar{d}_{\text{B-N}} = 1.52 \text{ Å}^{[5]}$ ), während die Os-N7-Bindung mit 1.884(10) Å kurz ist, was auf einen Mehrfachbindungscharakter hindeutet. In **3** ist der B2-N7-Abstand kleiner (1.509(13) Å) und der Os-N7-Abstand größer (1.937(7) Å), was auf einen höheren Anteil delocalisierter  $\pi$ -Bindungen hinweist. In Übereinstimmung mit einer fehlenden B-N- $\pi$ -Bindung in **2** weist das Borzentrum eine schwache vierte Bindung zu einem der Chloridliganden auf und ist dadurch tetraedrisch umgeben. Der B-Cl-Abstand ist mit 2.078(14) Å der bisher größte beschriebene ( $\bar{d} = 1.822 \pm 0.049 \text{ Å}^{[6]}$ ). Im Komplex **3** ist keine B-Cl-Wechselwirkung

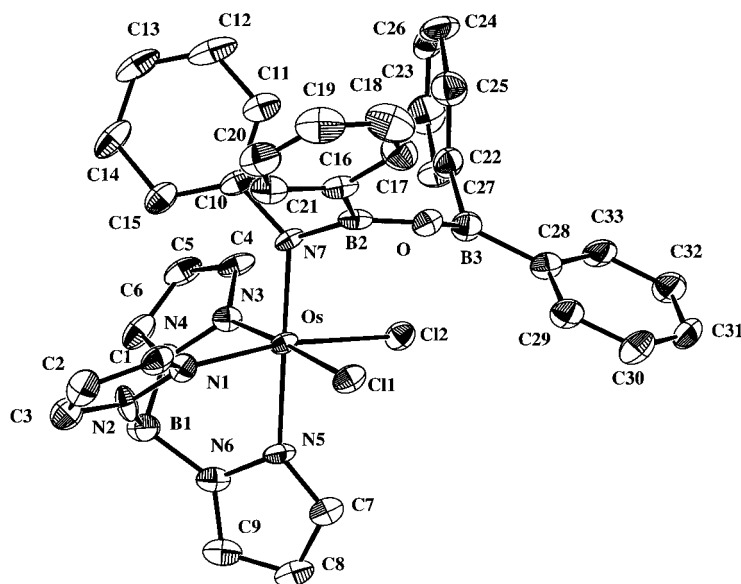


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall. Die Wasserstoffatome sowie die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle des Solvens wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Os-N7 1.937(7), Os-Cl1 2.362(2), Os-Cl2 2.372(2), N7-B2 1.509(13); Os-N7-B2 115.6(6).

vorhanden, da die  $\pi$ -Donorwirkung der N- und O-Zentren die Lewis-Acidität des Borzentrums herabsetzt. Die Strukturen von **2** und **3** unterscheiden sich erheblich von denen anderer strukturell charakterisierter Übergangsmetallborylamidokomplexe, die 3d-Metallzentren enthalten und kurze B-N-Mehrfachbindungen und nur geringe M-N- $\pi$ -Wechselwirkungen aufweisen.<sup>[7]</sup>

Die Verbindungen **2** und **3** werden am besten als  $[\text{TpCl}_2\text{Os}^{\text{IV}}=\text{NPh}]$ -Fragmente angesehen, die von Lewis-sauren Boryleinheiten stabilisiert werden. Das Imidofragment kann unabhängig aus **1** und  $\text{PhMgBr}$  oder  $\text{LiPh}$  erhalten werden; in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit reagiert es ebenfalls zu **4**.<sup>[4]</sup> Die Reaktionen verlaufen unter Reduktion des Osmiumzenters von +VI zu +IV, wobei eine Phenylgruppe formal von  $\text{Ph}^-$  in  $\text{BPh}_3$  zu  $\text{Ph}^+$  im Borylamidoprodukt oxidiert wird. Die Zuordnung der Oxidationsstufe +IV zu den beiden Osmiumzentren in **2** und **3** wird durch die schmalen, wegen des Paramagnetismus der Zentren verschobenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale unterstützt, die für oktaedrisch umgebene  $\text{Os}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Re}^{\text{III}}\text{-d}^4$ -Komplexe charakteristisch sind.<sup>[8]</sup> Die Spektren weisen auf  $C_s$ -Symmetrie hin (bei **2** bis herab zu  $-45^\circ\text{C}$ ), was nahelegt, daß entweder die B-Cl-Wechselwirkung bei **2** in Lösung nicht beibehalten wird oder daß die Bindung bezogen auf die NMR-Zeitskala schnell gespalten wird.

Die einzige bisher beschriebene Reaktion eines Metallnitridokomplexes mit einer bororganischen Verbindung ist die Bildung des Lewis-Säure-Base-Addukts  $[\text{Re}(\text{NBPh}_3)(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{PMePh}_2)]$  aus  $\text{BPh}_3$  und  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  ( $\text{Et}_2\text{dtc}$  = Diethyldithiocarbamat).<sup>[9]</sup> Übertragungen von Aryl- und Alkylgruppen von Bor- auf Stickstoffzentren sind bereits durch Umsetzungen von Boranen mit Aziden und Chloraminen bekannt.<sup>[10]</sup> Es wurde postuliert, daß der erste Schritt dieser Reaktionen eine  $\text{N}^+ \rightarrow \text{B}$ -Adduktbildung ist, der – ähnlich wie bei Baeyer-Villiger-Oxidationen – die Wanderung eines Kohlenstoffzentrums zu einem energetisch niedrig

liegenden leeren Orbital am Stickstoffatom folgt.<sup>[11]</sup> Während Umsetzungen von **1** nach ähnlichen Mechanismen verlaufen könnten, weist der Nitridoligand eine sehr geringe Basizität auf. Er reagiert nicht mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  und auch nicht mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ , einer Verbindung, die isoelektro-nisch und viel Lewis-acider als  $\text{BPh}_3$  ist. Statt dessen fungiert das Stickstoffatom des Nitridoliganden als Elektrophil, so daß mit  $\text{PPh}_3$  Addukte entstehen und mit dem  $\text{Ph}^-$ -Ion von  $\text{PhMgBr}$  eine N-Ph-Bindung gebildet wird, wie oben beschrieben wurde.<sup>[4]</sup> Die Feststellung, daß **1** bevorzugt mit  $\text{BPh}_3$  und nicht mit dem wesentlich acideren  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  reagiert, weist darauf hin, daß die Reaktion nicht von der Lewis-Acidität des Borans bestimmt wird, sondern von der Nucleophilie der Arylgruppe. Ein geschwindigkeitsbestimmender Arylgruppentransfer könnte durch direkten Angriff der Nitridogruppe am *ipso*-Kohlenstoffzentrum oder an der B-C-Bindung auftreten oder durch Wanderung in einem schwachen vorab gebildeten Boran-Nitrido-Addukt.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit wasserfreien entgasteten Reagentien durchgeführt.

**2:** Eine Mischung aus **1** (180.0 mg, 0.368 mmol),  $\text{BPh}_3$  (108.0 mg, 0.446 mmol, 1.21 Äquiv.) und Benzol (10 mL) wurden 5 min gerührt. Man filtrierte durch eine Glasfritte, überschichtete das Filtrat mit 60 mL Hexan und ließ es 14 h stehen, wobei dunkelorange-farbene Kristalle von **2** entstanden (138 mg, 52%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.29 (t, 2 Hz, 1 H, pz), 6.94 (d, 2 Hz, 1 H, pz), 7.47 (d, 2 Hz, 1 H, pz), 6.12 (t, 2 Hz, 2 H, pz'), 6.05 (d, 2 Hz, 2 H, pz'), 7.00 (d, 2 Hz, 2 H, pz'), 4.50 (d, 7 Hz, 2 H, *ortho*-NPh), 7.26 (t, 7 Hz, 2 H, *meta*-NPh), 6.90 (t, 7 Hz, 1 H, *para*-NPh), 7.63 (d, 7 Hz, 4 H, *ortho*- $\text{BPh}_2$ ), 7.32 (t, 7 Hz, 4 H, *meta*- $\text{BPh}_2$ ), 7.43 (t, 7 Hz, 2 H, *para*- $\text{BPh}_2$ ); Elementaranalyse: ber. für  $\text{OsC}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{B}_2\text{Cl}_2$  (gef.): C 44.40 (44.03), H 3.45 (3.42), N 13.43 (13.42).

**3** wurde wie **2** hergestellt, man rührte die Mischung aber 14 h. 34% Ausbeute an isoliertem Produkt.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.96 (t, 2 Hz, 1 H, pz), 5.73 (d, 2 Hz, 1 H, pz), 4.72 (d, 2 Hz, 1 H, pz), 6.69 (t, 2 Hz, 2 H, pz'), 6.96 (d, 2 Hz, 2 H, pz'), 4.12 (d, 2 Hz, 2 H, pz'), 9.20 (t, 7 Hz, 2 H, Ph), 7.70 (d, 7 Hz, 4 H, *ortho*- $\text{BPh}_2$ ), 7.47 (t, 7 Hz, 1 H, *para*-Ph), 4.10 (t, 7 Hz, 2 H, Ph), 1.91 (t, 7 Hz, 1 H, *para*-Ph), 1.27 (überlappend, 4 H, d), 0.89 (t, 7 Hz, 2 H, Ph), -4.10 (t, 7 Hz, 4 H, *meta*- $\text{BPh}_2$ ); EI-MS:  $m/z$ : 834 (sehr schwach,  $M^+$ ), 799 (sehr schwach,  $M^+ - \text{Cl}$ ), 722 (schwach,  $M^+ - \text{Ph} - \text{Cl}$ ), 567 (stark,  $M^+ - \text{PhBOBPh}_2$ ), 531 (stark,  $M^+ - \text{PhBOBPh}_2 - \text{Cl}$ ).

Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**: Kristalle der Verbindungen wurden durch langsames Verdampfen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ -Lösungen erhalten. Die Kristalle wurden in Öl getaucht und unter  $\text{N}_2$  montiert. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 187 K unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerungen wurden mit SHELXL-97 durchgeführt.<sup>[12]</sup> Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden unter Verwendung von  $\omega$ -Scans eingeführt. – **2**:  $\text{OsC}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{B}_2\text{Cl}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 21.268(4)$ ,  $b = 9.739(2)$ ,  $c = 28.269(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.88^\circ$ ,  $V = 5540(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.751 \text{ g cm}^{-3}$ , 4258 Reflexe, 3629 unabhängige, 352 Parameter,  $R = 0.0389$ ,  $R_w$  (gegen  $F^2$ ) = 0.0924, GOF = 0.945. – **3** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{OsC}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{OB}_3\text{Cl}_4$ , triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 11.578(3)$ ,  $b = 12.343(5)$ ,  $c = 15.482(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.31(2)$ ,  $\beta = 110.59(2)$ ,  $\gamma = 115.35(2)^\circ$ ,  $V = 1832.0(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.666 \text{ g cm}^{-3}$ , 6404 Reflexe, 5986 unabhängige, 445 Parameter,  $R = 0.0591$ ,  $R_w$  (gegen  $F^2$ ) = 0.1452, GOF = 1.093. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100925“ 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).

Eingegangen am 17. Dezember 1997,  
ergänzte Fassung am 18. März 1998 [Z11269]

**Stichwörter:** Bor • Nitride • Oxidationen • Osmium

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.
- [2] a) P. A. Shapley, Z. Y. Own, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 269–276; b) R. W. Marshman, J. M. Shusta, S. R. Wilson, P. A. Shapley, *Organometallics* **1991**, 10, 1671–1676; c) M. Bakir, P. S. White, A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2835–2836.
- [3] Hergestellt aus  $\text{KOsNO}_3$  (2 g) und  $\text{KTP}$  (7 g) sowie Salzsäure (32 mL) unter 0.5 h Erhitzen unter Rückfluß in 120 mL EtOH. Der orange-farbene Feststoff konnte nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH in 45% Ausbeute isoliert werden. Er wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR- und UV/Vis-spektroskopisch sowie EI-massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert.<sup>[4]</sup>
- [4] T. J. Crevier, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] Angabe aus der Cambridge Structure Database: F. H. Allen, F. H. Kennard, *Chemical Design Automation News* **1993**, 8, 31–37.
- [6] Die längste bekannte B-Cl-Bindung<sup>[5]</sup> ist die in der B-Cl-B-Brücke in 1,8-Naphthalindiylbis(dichlorboran)chlorid (2.01(1) Å): H. E. Katz *Organometallics* **1987**, 6, 1134–1136.
- [7] a) H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. S. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1048–55; b) T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, **1996**, 15, 562–569.
- [8] a) E. W. Randall, D. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2867–2872; b) J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, *ibid.* **1969**, 1674–1680.
- [9] S. Ritter, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 231, 245–248.
- [10] Siehe: a) G. W. Kabalka, N. M. Goudgaon, Y. Liang, *Synthetic Commun.* **1988**, 18, 1363–1369; b) G. W. Kabalka, Z. Wang, *ibid.* **1990**, 20, 231–237.
- [11] Bei einigen Substraten könnte auch eine radikalische Reaktion beteiligt sein: G. W. Kabalka, Z. Wang, *Organometallics* **1989**, 8, 1093–1095.
- [12] SHELXL93: G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 6* (Hrsg.: P. Flack, P. Parkanyi, K. Simon), IUCr/Oxford University Press, Oxford, 1993.

## Absoluter Drehsinn der Verdrillung um die C12-C13-Bindung des Retinalchromophors von Rhodopsin – semiempirische und nicht-empirische Berechnung chiroptischer Daten\*\*

Volker Buß,\* Klaus Kolster, Frank Terstegen und Rainer Vahrenhorst

Die protonierte Schiff-Base von 11-*cis*-Retinal, 11-*cis*-PSB **1**, ist der lichtsensible Chromophor in Rhodopsin, dem Photorezeptor, der für das Sehen der Wirbeltiere bei Dämmerlicht verantwortlich ist. Durch photochemische Isomerisierung von **1** zum all-*trans*-Isomer wird der Sehtransduktionsprozeß ausgelöst, der in der Reizung des Sehnervs und der Freisetzung von all-*trans*-Retinal aus dem Protein resultiert.<sup>[1]</sup> Um diesen Vorgang auf molekularer Ebene zu

[\*] Prof. Dr. V. Buß, Dr. K. Kolster, Dipl.-Chem. F. Terstegen, Dipl.-Chem. R. Vahrenhorst  
Fachgebiet Theoretische Chemie der Universität-GH Duisburg  
D-47048 Duisburg  
Fax: (+49)203-379-2772  
E-mail: theobuss@uni-duisburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (R.V.), vom Land Nordrhein-Westfalen (F.T.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.