

- Escuer, R. Vincente, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1013), was aber nicht erfolgreich war.
- [11] A. Escuer, R. Vicente, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6007.
- [12] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, New York, **1986**, S. 14.
- [13] S. Mitra, A. K. Gregson, W. E. Hatfield, R. R. Weller, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1729.

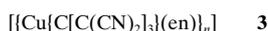
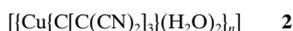
Unendliche dreidimensionale Netze mit hochkonjugierten Polynitrilliganden: Strukturen und magnetische Eigenschaften von $[\{\text{Cu}\{\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2\}_3\}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n]$ und $[\{\text{Cu}\{\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2\}_3\}(\text{en})\}_n]$ ($\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

Smail Triki, Jean Sala Pala,* Marc Decoster, Philippe Molinié und Loïc Toupet

Viele Cyankohlenwasserstoff- und Cyancarbanionderivate bieten sich durch ihre außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften für potentielle Anwendungen an, z. B. als organische Metalle und molekulare Ferromagnete.^[1] Festkörper mit Übergangsmetallkationen und Polycyaneinheiten lassen sich grob in zwei Kategorien unterteilen: in solche, bei denen der Ligand durch eine σ -Bindung an das Kation gebunden ist, und in solche mit stapelartig angeordneten anionischen organischen Systemen, die gewöhnlich mit Elektronenacceptoren wie Tetracyanethylen (TCNE) und 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) erhalten werden.^[2] Im Rahmen unserer Untersuchungen zur ersten Substanzklasse beschrieben wir kürzlich das faszinierende dreidimensionale polymere Netz des Silberkomplexes mit dem Cyankohlenwasserstoffliganden $[\{\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{CN})\}_2\text{N}]^-$.^[3] Unser Interesse galt daher neuen polymeren Festkörpern basierend auf Übergangsmetallkationen und solchen hochgradig konjugierten Polynitrilanionen, die eine Vielzahl an benachbarten Cyangruppen aufweisen, die so angeordnet sind, daß sie nicht alle koordinativ an dasselbe Metallkation binden können.

Unser Ziel ist die Untersuchung der Fähigkeit dieser organischen Liganden zur Bildung zwei- oder dreidimensionaler polymerer Metallacyclennetze. Dies kann einen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften molekularer Systeme wie

der binären Metall/TCNX-Verbindungen ($X = \text{E}, \text{Q}$) liefern, die zwar faszinierende Eigenschaften aufweisen,^[1,2] deren genaue Strukturen aber bislang noch nicht bekannt sind. Hier konzentrieren wir uns auf das symmetrische 2-Dicyanmethyl-1,1,3,3-tetracyanpropandiid-Ion $[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3]^{2-}$ **1** und Kupfer(II). Mehrere Studien zu chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Anions wurden durchgeführt,^[4] doch unseres Wissens existiert noch keine Kristallstrukturuntersuchung an Festkörpern mit Übergangsmetallionen, die an diesen Liganden σ -gebunden sind. Wir beschreiben die Synthesen, Kristallstrukturen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **2** und **3**, die beispiellose dreidimensionale polymere Netze aufweisen.



($\text{en} = \text{Ethylendiamin} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

Die Röntgenstrukturanalysen^[5] von **2** und **3** ergaben für beide Verbindungen polymere Strukturen aus Netzen oktaedrisch koordinierter Cu^{II} -Zentren, die durch $[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3]^{2-}$ -Liganden miteinander verknüpft sind (Abbildung 1 a und 2 a). Bei beiden Strukturen fungiert jeder $[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3]^{2-}$ -Ligand als mehrfach verbrückende Einheit, bei der vier der sechs Stickstoffatome an vier verschiedene Kupferionen gebunden sind. Im Komplex **2** weist jedes Metallion eine pseudooktaedrische *trans*- CuO_2N_4 -Umgebung auf, wobei vier Stickstoffatome aus vier verschiedenen organischen Liganden und zwei Sauerstoffatome aus Wassermolekülen stammen (Abbildung 1 a). Zwar weichen die Bindungswinkel am Kupferatom kaum von 90° ab, die Cu-N-Bindungslängen der vollständig ebenen $\text{CuN}_1\text{N}_2\text{N}_1\text{N}_2$ -Einheit unterscheiden sich aber deutlich (1.978(5) und 2.051(5) Å). Die wichtigste Verzerrung des Oktaeders entspricht einer Dehnung entlang der pseudovierfachen Achse mit einer Cu-O-Bindungslänge von 2.191(5) Å.

Zur Beschreibung der Anordnung ist der zwölfgliedrige Metallacyclus **A** geeignet ($\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 7.026 Å; Abbildung 1 a). Mehrere Metallacyclen **A** sind durch Cu-Atome miteinander verknüpft und bilden so die erste eindimensionale Kette, **Ch1** (**A-A-A-A**), die in $[-110]$ -Richtung verläuft (Abbildung 1 b). Solche unendlichen Einheiten bilden ekliptische Stapel parallel zur $[100]$ -Richtung mit Abständen von 8.108 Å. Des weiteren ist jeder Metallacyclus **A** seitlich über zwei organische Liganden mit zwei weiteren Metallacyclen **A'** verknüpft. Daraus resultiert eine zweite eindimensionale Kette, **Ch2** (**A'-A'-A'-A'**), die kristallographisch zu **Ch1** äquivalent ist, aber orthogonal hierzu in der $[110]$ -Richtung verläuft. Somit erhält man eine dreidimensionale Struktur, wie sie in Abbildung 1 b wiedergegeben ist.

Beim Komplex **3** bildet jedes Cu-Atom ein verzerrtes CuN_4N_2 -Koordinationsoktaeder mit vier Stickstoffatomen aus vier Nitrilliganden und zwei Stickstoffatomen eines klassisch zweizählig koordinierenden en-Liganden. Das Cu^{II} -Koordinationsoktaeder ist hier wesentlich stärker verzerrt als im Komplex **2**. Während die $\text{CuN}_2\text{N}_5\text{N}_7\text{N}_8$ -Einheit nahezu eben ist (± 0.03 Å) und fast gleichlange Cu-N-Bindungen ausweist (1.977(4) und 1.980(4) Å beim Polynitrilliganden; 2.008(4) und 2.013(5) Å beim en-Liganden),

[*] Prof. J. Sala Pala, Dr. S. Triki, Dr. M. Decoster
UMR CNRS 6521, Université de Bretagne Occidentale
F-29285 Brest-Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 2-98-01-61-65
E-mail: jean.sala@univ-brest.fr
Dr. P. Molinié
UMR CNRS 6502, Université de Nantes
F-44072 Nantes-Cedex (Frankreich)
Dr. L. Toupet
UMR CNRS 6626, Université de Rennes I
F-35042 Rennes-Cedex (Frankreich)

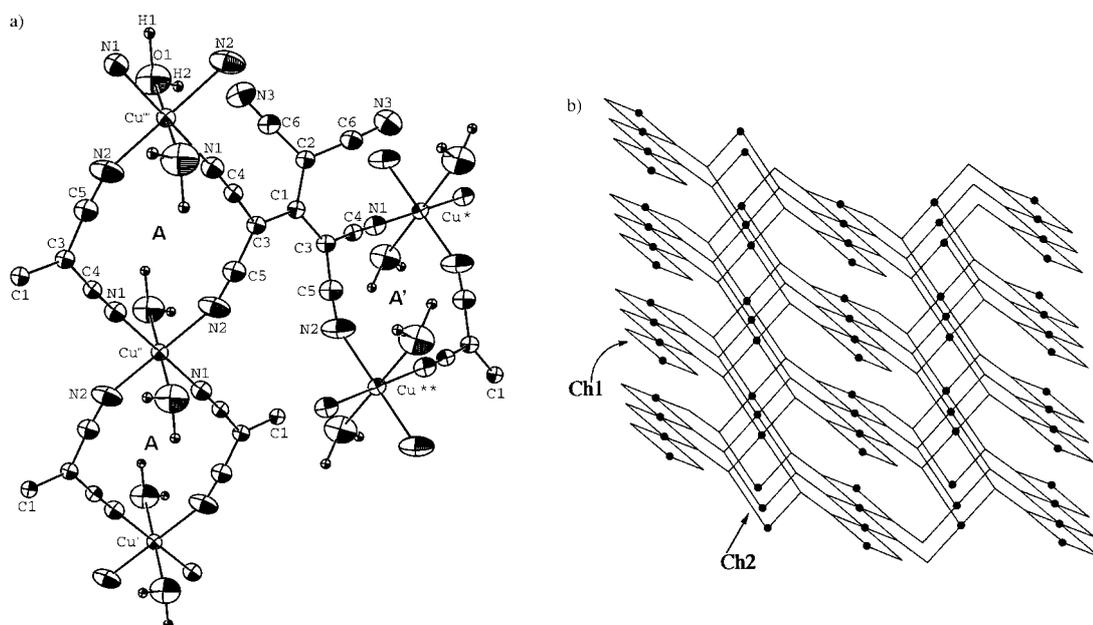


Abbildung 1. Komplex 2: a) Darstellung der $\mu_4\text{-}\eta^4$ -Ligandengeometrie, der Umgebung der Kupferzentren und der beiden Metallacyclen **A** und **A'**. Ausgewählte Abstände [Å]: C1-C2 1.41(1), C1-C3 1.424(6), C4-N1 1.136(7), C5-N2 1.140(8), C6-N3 1.138(8). Kupferpositionen: Cu' ($-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$); Cu'' ($0, 0, \frac{1}{2}$), Cu''' ($\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$); Cu^* ($-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1$); Cu^{**} ($0, 0, 1$). b) Schematische Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur mit den beiden eindimensionalen Ketten **Ch1** und **Ch2**, die rechtwinklig in der $[-110]$ - bzw. $[110]$ -Richtung verlaufen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wassermoleküle nicht dargestellt und nur das C3-Atom der organischen Liganden gezeigt.

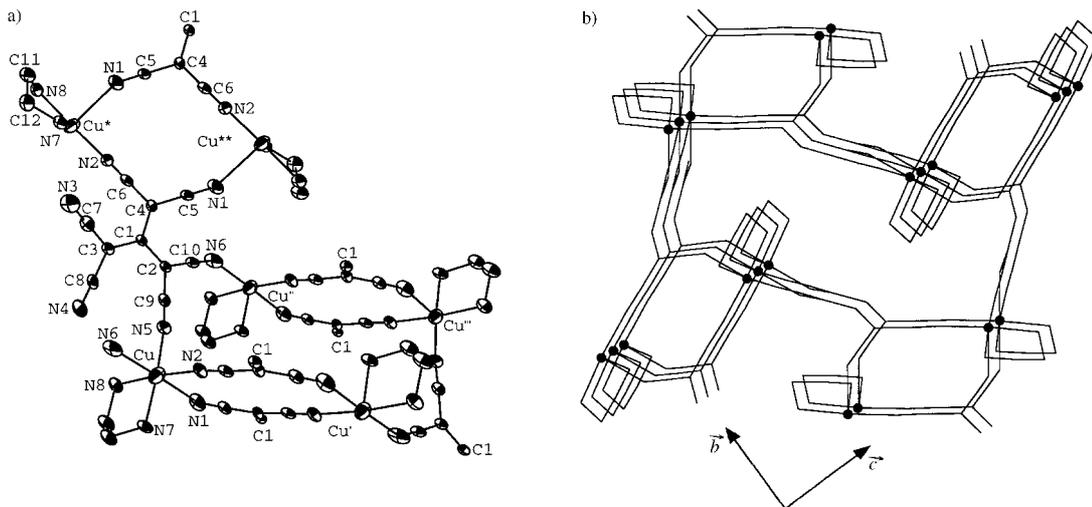


Abbildung 2. Komplex 3: a) Darstellung der $\mu_4\text{-}\eta^4$ -Ligandengeometrie und der Umgebung der Kupferzentren. Ausgewählte Abstände [Å]: C5-N1 1.144(6), C6-N2 1.146(6), C7-N3 1.146(7), C8-N4 1.158(7), C9-N5 1.142(6), C10-N6 1.148(6), C1-C2 1.424(6), C1-C3 1.412(6), C1-C4 1.419(6). Symmetriebeziehungen der Kupferpositionen: $\text{Cu}' = -x, -y, -z$; $\text{Cu}'' = -1+x, y, z$; $\text{Cu}''' = -1-x, -y, -z$; $\text{Cu}^* = -\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; $\text{Cu}^{**} = -\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$. b) Schematische Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur mit den 12gliedrigen Metallacyclen und dem zweizähligen en-Liganden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die beiden koordinierenden $\text{C}(\text{CN})_2$ -Arme der organischen Liganden gezeigt.

sind die beiden *trans*- CuN1 - und $-\text{CuN6}$ -Bindungen deutlich länger (2.437(5) bzw. 2.449(5) Å). Die ausgedehnte Molekülstruktur des Komplexes 3 (Abbildung 2b) ist in der Tat der von 2 sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied ist das Fehlen der eindimensionalen Kette von 2, wobei diese fiktive Kette durch die Koordination des zweizähligen en-Liganden zerstört wird. Dies führt zu linearen Wiederholungseinheiten entlang der $[101]$ -Richtung der Metallacyclen, die denen im Komplex 2 stark ähneln. Die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstände

von 7.434 Å innerhalb eines Metallacyclus sind länger als in 2. Wie bei 2 sind die Metallacyclen ekliptisch entlang der $[100]$ -Richtung mit Abständen zwischen den Ebenen von 7.214 Å gestapelt. Ähnlich früher untersuchten Derivaten^[4, 6] weist bei beiden Komplexen die $[\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3]^{2-}$ -Einheit eine propellerartige Geometrie mit annähernder D_3 -Symmetrie auf, da die Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom pseudodreizählig ist. Die drei $\text{C}(\text{CN})_2$ -Arme ragen aus der Ebene der vier zentralen Kohlenstoffatome heraus, der mittlere Nei-

gungswinkel ist bei **2** ($26.9(1)^\circ$) etwas größer als bei **3** ($22.7(7)^\circ$). Diese Winkel sind in der Größenordnung von dem des Calciumderivats (24°).^[6]

Das magnetische Verhalten des Komplexes **2** folgt dem Curie-Weiss-Gesetz mit $\theta = 0.8$ K, was für eine schwache ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen Kupfer(II)-Ionen spricht. Dies bestätigt sich durch die Auftragung von $\chi_M T$ gegen T , die unter 50 K einen Anstieg bis auf einen Wert von $0.54 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 4 K erkennen läßt (Abbildung 3). Der Komplex **3** gehorcht dem Curie-Gesetz

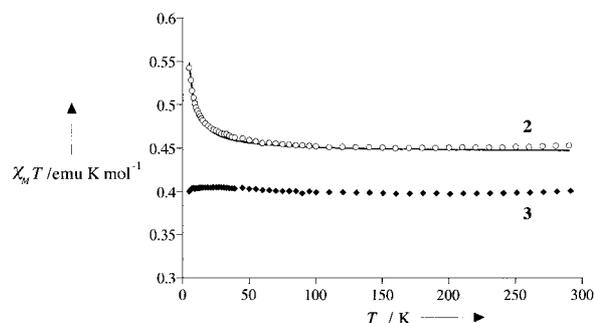


Abbildung 3. Temperaturabhängiges magnetisches Verhalten von **2** und **3**. Die durchgezogene Linie entspricht der Ausgleichskurve mit den im Text genannten Parametern.

mit $C = 0.40 \text{ emu K mol}^{-1}$. Entsprechend den Ergebnissen der Strukturanalysen könnte das schwache ferromagnetische Verhalten von **2** mit Wechselwirkungen benachbarter Kupferionen in Metallacyklen innerhalb einer Kette erklärt werden. Weitergehende Analysen wurden auf das eindimensionale Modell beschränkt. Die experimentellen Daten wurden durch einen empirischen Ausdruck beschrieben, der von Baker et al.^[7,8] für ferromagnetische, eindimensionale, isotrope Heisenberg-Ketten mit $S = \frac{1}{2}$ vorgeschlagen wurde. Die Ausgleichskurve (durchgezogene Linie) in Abbildung 3 wurde durch nichtlineare Regression mit den Parametern $J = 0.6$ K und $g = 2.18$ erhalten (aus den Pulver-EPR-Spektren nach Lit. [9]): $g_x = 2.095$, $g_y = 2.180$, $g_z = 2.260$).

Das Polycyancarbanion $[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3]^{2-}$ scheint ein differenziertes Komplexierungsverhalten gegenüber Kupferkationen aufzuweisen, aber der Strukturvergleich mit nicht gebundenem $[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3]^{2-}$ ergibt, daß die Koordination die Geometrie dieses Gerüsts nicht wesentlich beeinflusst. Die Ausweitung dieser Untersuchungen auf andere Polynitrilionen und auf andere magnetische Metallionen ist im Gange, um ein einheitlicheres Bild der Zusammenhänge zwischen den Bindungszuständen und den elektronischen Verhältnissen dieser hochkonjugierten Systeme zu erhalten. Dies könnte zu einem Verständnis der für uns so interessanten Eigenschaften führen: der Elektronendelokalisierung im Liganden, der elektrischen Leitfähigkeit und des Magnetismus.

Experimentelles

2: Eine heiße Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (340 mg; 2 mmol) in Wasser (50 mL) wurde einer heißen Lösung von $\text{K}_2[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[10] (600 mg; 2 mmol) zugesetzt. Die Mischung wurde ca. 30 min zum Sieden erhitzt und dann bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die schwarzen, prismenförmigen

Kristalle wurden abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute ca. 80%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2240$ (sh), 2220 (s), 2200 (s), 2180 cm^{-1} (sh).

3: Eine wäßrige Lösung (40 mL) von Ethylendiamin (60 mg; 1 mmol) und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (170 mg; 1 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung (40 mL) von $\text{K}_2[\text{C}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (300 mg; 1 mmol) gegeben. Das grüne Produkt wurde abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute ca. 90%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420$ (w), 3350 (w), 3270 (sh), 3250 (s), 3150 (w), 2240 (sh), 2220 (s), 2200 (s), 2180 cm^{-1} (sh).

Physikalische Untersuchungen: IR-Spektren ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) wurden mit einem Perkin-Elmer-1430-Spektrometer an KBr-Preßproben gemessen. Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bei 0.1 T zwischen 5 und 300 K mit einem MPMS-5-SQUID-Magnetometer (Quantum Design Corporation) durchgeführt. X-Band-ESR-Spektren wurden an einem Bruker-ER-200D-SRC-Spektrometer zwischen 100 und 360 K aufgenommen. Die molare Suszeptibilität wurde um die Einflüsse des Probenhalters und die diamagnetischen Anteile aller Atome korrigiert.

Eingegangen am 10. Juni 1998 [Z11974]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 113–115

Stichwörter: Kupfer • Magnetische Eigenschaften • Metallacyklen • Polymere • Strukturaufklärung

- [1] Siehe z. B.: J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201–220; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science* **1988**, 240, 40–47; J. M. Manriquez, T. Y. Gordon, R. S. McLean, *Science* **1991**, 252, 1415–1417; R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5224–5232.
- [2] K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1769–1771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1659–1661.
- [3] M. Decoster, J. E. Guerschais, Y. Le Mest, J. Sala Pala, S. Triki, L. Toupet, *Polyhedron* **1996**, 15, 195–202.
- [4] D. A. Long, W. O. George, *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1717–1729; S. Sakanoue, N. Yasuoka, M. Kakudo, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1–8; K. Nakamura, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3300–3303; H. Yamochi, T. Tsuji, G. Saito, T. Suzuki, *Synth. Met.* **1988**, 27, A479–A484; M. D. Ward, J. C. Calabrese, *Organometallics* **1989**, 8, 593–602; J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 381–398; H. Yamochi, T. Nakamura, G. Saito, T. Kikuchi, S. Sato, K. Nozawa, M. Kinoshita, T. Sugano, F. Wudl, *Synth. Met.* **1991**, 42, 1741–1744.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: **2:** Schwarze Prismen, $0.05 \times 0.07 \times 0.08 \text{ mm}^3$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $M = 303.7 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, $C2/c$, $a = 8.108(3)$, $b = 11.477(4)$, $c = 12.466(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94.15(3)^\circ$, $V = 1157 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.74 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 18.97 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 604$, $T = 294 \text{ K}$, $R_{\text{int}} = 0.014$, 769 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). **3:** Grüne Prismen, $0.15 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}^3$, $M = 327.8 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 7.214(5)$, $b = 13.418(2)$, $c = 14.154(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.00(4)^\circ$, $V = 1367 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.593 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 16.06 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 660$, $T = 294 \text{ K}$, $R_{\text{int}} = 0.033$, 1253 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden und sukzessiver Fourier-Differenzsynthese gelöst; gewichtete anisotrope Verfeinerung nach der Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methode. Die Wasserstoffatome beider Strukturen wurden bei der Fourier-Differenzsynthese lokalisiert und isotrop verfeinert mit $R = 0.039$, $R_w = 0.045$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.84 \text{ e \AA}^{-3}$ und $\text{GOF} = 1.129$ für **2** sowie $R = 0.028$, $R_w = 0.031$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.278 \text{ e \AA}^{-3}$ und $\text{GOF} = 1.29$ für **3**. 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-408624 und -408625 angefordert werden.
- [6] D. A. Bekoe, P. K. Gantzel, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 657–665.
- [7] G. A. Baker, G. S. Rushbrooke, H. E. Gilbert, *Phys. Rev.* **1964**, 135, A1272–A1277.

[8] Unseres Wissens ist bislang kein analytischer Ausdruck für eine einheitliche ferromagnetische Kupfer(II)-Kette vorgeschlagen worden. Die Datenregression für **2** wurde nach Gleichung (1) durchgeführt mit $N = 1 + 5.7979916x + 16.902653x^2 + 29.376885x^3 + 29.832959x^4 + 14.036918x^5$, $D = 1 + 2.7979916x + 7.0086780x^2 + 8.6538644x^3 + 4.5743114x^4$ und $x = J/kT$.

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{4kT} \left[\frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (1)$$

[9] T. P. Nguyen, M. Giffard, P. Molinić, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8340–8346.

[10] W. J. Middleton, US 2766246, Oct. 9, **1956** [*Chem. Abstr.* **1957**, *51*, P11372; W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795–2806; in diesen Veröffentlichungen wurde berichtet, daß die Reaktion von $\text{Ba}[\text{C}(\text{CN})_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Cu}[\text{C}(\text{CN})_2]_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ führte. Wir fanden es günstiger, den Komplex **2** durch Umsetzung von $\text{K}_2[\text{C}(\text{CN})_2]_3$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser herzustellen, weil 1. das Anion $[\text{C}(\text{CN})_2]_3^{2-}$ leichter in Form des Kalium- als des Bariumsalzes isoliert und gereinigt werden kann und 2. Probleme durch mögliche Cokristallisation des Kupferkomplexes mit Bariumsulfat vermieden werden.

Bildung und Struktur des ersten 7-Aza-1-phosphanorborna-dien-Komplexes**

Udo Rohde, Frank Ruthe, Peter G. Jones und Rainer Streubel*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der Norbornadiene (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene) weist eine Reihe interessanter Aspekte auf. Hierzu gehören die photochemische Norbornadien-Quadracyclan-Isomerisierung^[1] und deren katalytische Umkehrung^[2] sowie die Frage nach der Synthese, Stabilität und Reaktivität heterocyclischer Analoga, die in der 1- und/oder 7-Position ein Stickstoff- oder Phosphoratom aufweisen (**I–III** in Abb. 1). Besonders bemerkenswerte Ergebnisse des genannten Forschungsgebietes sind der Stabilitätsunterschied zwischen 7-Aza-^[3] und 7-Phosphanorborna-2,5-dienen (Typ **II**),^[4] wobei letztere durch Koordination des Phosphoratoms an ein Metallzentrum stabilisiert und isoliert werden konnten,^[5] sowie die katalytischen Reaktionen^[6] mit 1-Phosphanorborna-2,5-dienen (Typ **I**)^[7] als neuartigen Liganden.

Hier berichten wir über die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Wolframkomplexes des Ringsystems 7-Aza-1-phosphanorborna-2,5-dien.^[8] Dieser wird durch Ab-

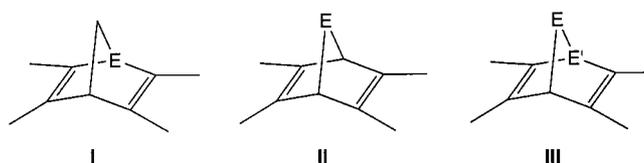
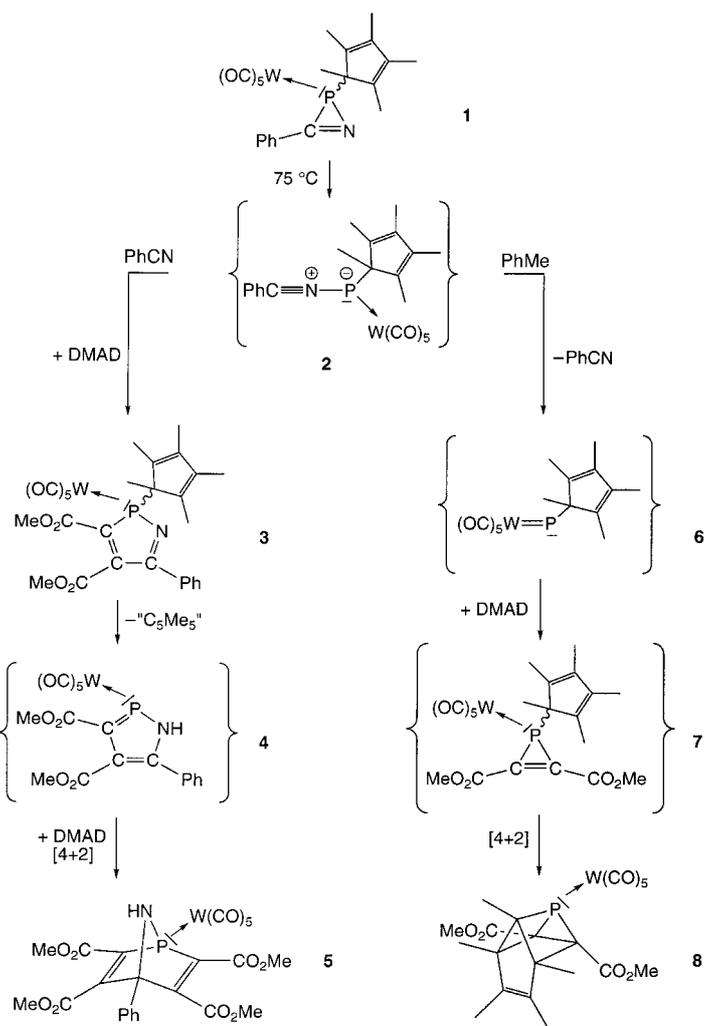


Abbildung 1. Heteronorborna-2,5-diene **I–III** (exocyclische Striche symbolisieren beliebige Substituenten; E, E' = N, NR und/oder P, PR).

fangreaktion eines instabilen, $\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -substituierten Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes^[9] mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und eine Folgereaktion mit weiterem DMAD unter Spaltung der exocyclischen P-C-Bindung erhalten. Ferner stellen wir eine hocheffiziente Synthese einer neuartigen Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindung^[10] vor.

Erhitzt man den 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1**^[11] in Benzonitril bei 75 °C in Gegenwart von DMAD, so stellt man die Bildung des 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **3** fest (Schema 1). Dieser Komplex ($\delta(^{31}\text{P}) = 119.1$, $^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W}) = 249 \text{ Hz}$)^[9] ist jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil; er erfährt eine vermutlich radikalische Spaltung der exocyclischen P-C-Bindung zum transienten 1H-



Schema 1. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Bildung der Komplexe **5** und **8**.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. U. Rohde, Dipl.-Chem. F. Ruthe, Prof. Dr. P. G. Jones Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Postfach 3329, D-38023-Braunschweig Fax: (+49) 531-3915387 E-mail: r.streubel@tu-bs.de

[**] Chemie der 2H-Azaphosphiren-Komplexe, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1998**, 1761.