

im dynamischen Vakuum. Ausbeute: 104 mg (71 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = -2.57$ (s, 18 H; 3-Me), 4.03 (s, 18 H; 5-Me), 5.21 (s, 6 H; CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.16 MHz, CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 9.3$ (q; 3 oder 5 Me), 15.3 (q; 5 oder 3 Me), 102.1 (d; C-H), 144.0 (s; C(3) oder C(5)), 147.6 (s; C(5) oder C(3)); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2554\text{ cm}^{-1}$ (BH); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{SmI}_3$: C 32.02, H 3.94, N 14.93; gef.: C 31.73, H 3.83, N 14.59.

Kristallstrukturanalyse von **2a**: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{SmTe}_3$, rote Kristalle, Kristallabmessungen $0.31 \times 0.23 \times 0.17\text{ mm}$, $M_r = 1358.84$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.7348(11)$, $b = 14.035(2)$, $c = 43.857(13)\text{ \AA}$, $\beta = 88.751(2)^\circ$, $V = 5372.8(19)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2636$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.680\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.734\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, $T = 160\text{ K}$. 8941 Reflexe wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) gesammelt. ω/θ -Scans, Online-Profil-Anpassung,^[31] Lp-Korrektur und Absorptionskorrektur (ψ -Scans, Transmission 0.654–0.485). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 ($wR2 = 0.2637$) für 7343 unabhängige Reflexe und 607 Parameter; $R = 0.0884$. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell einbezogen. Die auffälligsten Positionen auf der Restelektronendichtekarte (max./min. Restelektronendichte $+2.35/-2.35\text{ e \AA}^{-3}$) lagen nahe den Schweratompositionen. Verwendete Programme: Bruker-AXS-SHELXTL (Strukturlösung und Verfeinerung), Stoe-DIF4 (Datensammlung) und eigene Programme.

Kristallstrukturanalyse von **2b**: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{SmTe}_3 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$, rote Kristalle, Kristallabmessungen $0.17 \times 0.16 \times 0.04\text{ mm}$, $M_r = 1404.91$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.6288(5)$, $b = 13.8812(8)$, $c = 46.185(3)\text{ \AA}$, $\beta = 95.031(2)^\circ$, $V = 5510.6(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2736$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.693\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.668\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $T = 160\text{ K}$. 38653 Reflexe wurden auf einem Bruker-AXS-SMART-CCD-Diffraktometer (0.3° pro Frame) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) gesammelt. Korrektur wie bei **2a** (Transmission 0.901–0.660). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung und Behandlung der Wasserstoffatome wie bei **2a**. $wR2 = 0.1249$ (9707 unabhängige Reflexe), 634 Parameter, $R = 0.0788$. Die auffälligsten Positionen auf der Restelektronendichtekarte (max./min. Restelektronendichte $+2.32/-2.32\text{ e \AA}^{-3}$) lagen nahe den Schweratompositionen. Verwendete Programme: Bruker-AXS-SMART und SAINT (Datensammlung und -bearbeitung), SHELXTL und eigene Programme.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114734 (**2a**) und -114735 (**2b**) beim Cambridge Crystallographic Data Center 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 5. März 1999 [Z13117]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2745–2747

Stichwörter: Borate • Iod • Lanthanoide • Samarium • Tellur

- [1] a) P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759–772; b) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 223–266.
- [2] M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2281–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2109–2111.
- [3] Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 390–397.
- [4] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 623.
- [5] J. Shreeve Keyer, C. Warren, S. Dhingra, R. Haushalter, *Polyhedron* **1997**, 16, 1193–1199.
- [6] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schafer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 151–156.
- [7] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2200–2201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2110.
- [8] J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2219–2221.
- [9] A. Strzelecki, C. Liker, B. Helsel, T. Utz, M. Lin, P. Bianconi, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5188–5194.

- [10] K. Mashima, Y. Nakayama, T. Shibahara, H. Fukumoto, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 93.
- [11] J. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. Shahal, *Chem. Commun.* **1992**, 1048–1049.
- [12] M. Berardini, J. Lee, D. Freedman, J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5772–5776.
- [13] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11114–11115.
- [14] G. H. Maunder, A. Sella, D. A. Tocher, *Chem. Commun.* **1994**, 885–886.
- [15] J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Organometallics* **1993**, 12, 4286–4288.
- [16] S.-Y. Liu, G. H. Maunder, A. Sella, M. Stephenson, D. A. Tocher, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 76–82.
- [17] J. Takats, persönliche Mitteilung.
- [18] F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieke, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *Chem. Commun.* **1985**, 1800–1801.
- [19] T. A. Hamor, N. Al Salim, A. A. West, W. R. McWhinnie, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C5–C7.
- [20] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2438–2442.
- [21] M. R. Spirlet, G. Van de Bossche, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1727–1735.
- [22] D. J. Sandman, L. Li, S. Tripathy, J. C. Starck, L. A. Acampora, B. M. Foxman, *Organometallics* **1994**, 13, 348–353.
- [23] A. Edelmann, S. Brooker, N. Bertel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 305–309.
- [24] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2719–2726.
- [25] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 450–451.
- [26] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 670–675.
- [27] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, 109, 311–321.
- [28] H. Matsuzaka, T. Ogino, M. Nishio, Y. A. Noshibashi, S. Uemura, M. Hidai, *Chem. Commun.* **1994**, 223–224.
- [29] R. C. Mooney-Slater, *Acta Crystallogr. B* **1959**, 12, 187–196.
- [30] H. A. Tasmin, K. H. Bozwijk, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 59–60.
- [31] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 22.

Der Stachel des Skorpions: ein Metallaboratran**

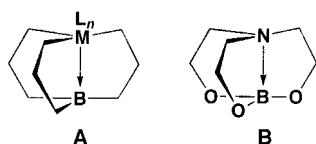
Anthony F. Hill,* Gareth R. Owen, Andrew J. P. White und David J. Williams

Bis(azölyl)borat-Chelate werden häufig als „Skorpionate“ bezeichnet, weil es ihre Koordinationsgeometrie ermöglicht, einen Wasserstoffsubstituenten am Boratom in die Nähe eines Metallzentrums zu bringen, das von den Klauen festgehalten wird.^[1] In manchen Fällen führt diese Anordnung zu ago-

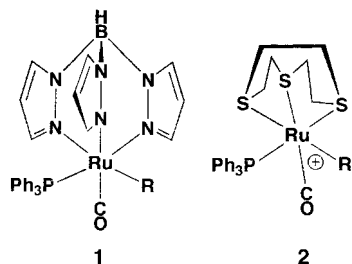
[*] Prof. A. F. Hill, G. R. Owen, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology, and Medicine
South Kensington, London SW72AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-5945804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

[**] Poly(azölyl)chelate Chemistry, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Leverhulme Trust und von der Royal Society unterstützt (Senior Research Fellowship für A.F.H.). Die Rutheniumsalze wurden freundlicherweise von Johnson Matthey Chemicals Ltd. zur Verfügung gestellt. – 8. Mitteilung: A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1998**, 17, 4249.

stischen Wechselwirkungen, bis heute allerdings hat keine dieser Anordnungen zur direkten Bildung einer Metall-Bor-Bindung geführt (oxidative Addition an die B-H-Bindung). Unter Erweiterung dieses „Gliederfüßer-Konzepts“ und mit Blick auf das Bild vom stechenden Skorpion zeigen wir hier, daß es auch in der Natur chemischer Skorpione liegt zu stechen. Wir berichten über den ersten Poly(azolyl)boratliganden, in dem unter B-H-Bindungsaktivierung ein Metallzentrum angegriffen („gestochen“) wird und so ein Komplex mit der beispiellosen Metallaboratranstruktur **A** entsteht, die den bekannteren Boratrankäfigen **B** ähnelt.^[2]

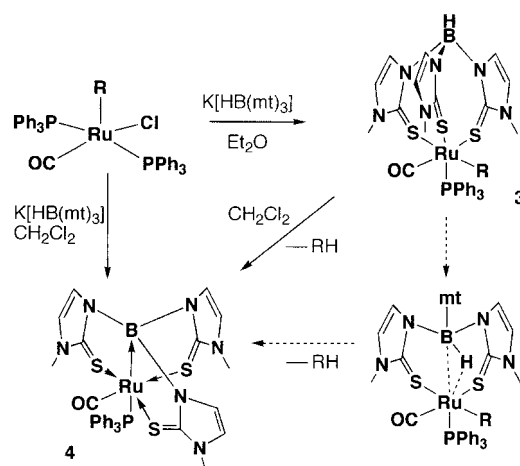


Wir haben bereits die Chemie der isoelektronischen σ -Organylkomplexe $[\text{Ru}(\text{R})(\text{CO})\{\text{HB}(\text{pz})_3\}(\text{PPh}_3)]$ **1** (pz = Pyrazol-1-yl, R = Vinyl, Aryl)^[3] und $[\text{Ru}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)-(\text{[9]aneS}_3)]^+$ **2** ([9]aneS_3 = 1,4,7-Trithiacyclononan)^[4] be-



schrieben, die facial dreizählig bindende Triazaskorpionatliganden bzw. Trithiamakrocyclen als Liganden enthalten. Ein Bericht über den neuen Liganden $\text{HB}(\text{mt})_3$ (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol)^[5] deutete darauf hin, daß die Komplexe $[\text{Ru}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{HB}(\text{mt})_3\}]$ **3** leicht zugänglich sein sollten und daß der $\text{HB}(\text{mt})_3$ -Ligand in derartigen Komplexen effizient als Hybrid aus $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ und [9]aneS_3 -Liganden dienen könnte. Bei unseren ersten Versuchen, Komplexe des Typs **3** herzustellen, haben wir unerwartet eine neuartige Reaktion von Tris(azolyl)boraten entdeckt: die intramolekulare Aktivierung der B-H-Bindung am Brückenkopfatom unter Bildung des ersten Metallaboratrans **4**.

Die Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[6] mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur liefert den neuartigen, gelben Ruthenaboratran-Komplex $[\text{Ru}\{\text{B}(\text{mt})_3\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **4** in hoher Ausbeute (Schema 1). Die Komplexformel stellten wir nach spektroskopischen Daten auf und wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[7] Die Bruttozusammensetzung von **4** kann dem Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum entnommen werden, in dem das Signal des Molekülions der Basispeak ist. Signale von Fragmentationen, die durch den Verlust von Carbonyl- und Phosphanliganden entstehen, sind ebenfalls vorhanden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 17.1$ für das Brückenkopfboratom. Die ^1H -NMR- und



Schema 1. Synthese von **4**. $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH}$, $\text{CH}=\text{CH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)$, C_6H_5 .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind vom Lösungsmittel abhängig: In den in CDCl_3 erhaltenen Spektren treten infolge zweier unterschiedlicher mt -Umgebungen scharfe Signale auf, es liegt demnach eine statische Struktur vor. In C_6D_6 bei Raumtemperatur zeigt sich hingegen eine fluktuierende Struktur. Im IR-Spektrum tritt die Absorptionsbande der Carbonylgruppe bei $\tilde{\nu} = 1888\text{ cm}^{-1}$ (Nujol) auf, was auf das Vorliegen von nullwertigem Ruthenium hinweist (siehe unten).

Die röntgenographisch bestimmte Struktur von **4** ist in Abbildung 1 gezeigt.^[7] Das Rutheniumzentrum ist trotz der durch die Bis-Chelatisierung auferlegten Beschränkungen verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen den *cis*-ständigen Liganden zwischen $82.7(2)^\circ$ und $100.89(5)^\circ$ liegen. Die *trans* zur Carbonylgruppe befindliche, dem sperrigen Phosphan benachbarte Ru-S-Bindung ist mit $2.4857(14)\text{ \AA}$ deutlich länger als die beiden zueinander *trans* stehenden Ru-S-Bindungen (Ru-S(1) $2.4066(14)$, Ru-S(2) $2.4112(14)\text{ \AA}$). Das Hauptinteresse gilt aber dem koordinierten Borzentrum: Es ist tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $105.5(4)^\circ$ und $113.9(4)^\circ$ liegen und der größte dieser Winkel (N(8)-B-N(2)) in der *mer*-Bis-Chelateinheit auftritt. Blickt man senkrecht auf die Ebene, die von den drei an das Boratom gebundenen Stickstoffatomen aufgespannt wird (Abbildung 1b), wird deutlich, daß zwei der drei fünfgliedrigen Chelatringe gefaltet sind. Während der das Atom N(14) enthaltende Ring im wesentlichen planar ist und entlang der S(3)-B-Verbindungsline nur um 3° gefaltet ist, sind die S(1)- und S(2)-haltigen Ringe um 20° bzw. 27° abgelenkt. Diese Geometrie ist die bei miteinander verknüpften tetraedrisch (B) und oktaedrisch (Ru) koordinierten Zentren energieärmste. Für die $2.161(5)\text{ \AA}$ lange Ru-B-Bindung gibt es keine Vergleichswerte, ihre Länge liegt aber im Bereich der Os-B-Bindungslängen von Osmium- σ -Borylkomplexen ($2.046(7)$ – $2.20(2)\text{ \AA}$).^[8,9] Die eine Os-B- π -Bindungskomponente, nicht aber wie die tricyclische Struktur von **4** Ringspannungen aufweisen. Vor kurzem konnte auch der Ruthenium- σ -Borylkomplex $[\text{Ru}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_3\}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ strukturell charakterisiert werden (Ru-B

2.173(3) Å).^[10] Bei der Ru-B-Bindung in **4** handelt es sich somit um eine recht starke Bindung. Diese Ergebnisse sowie

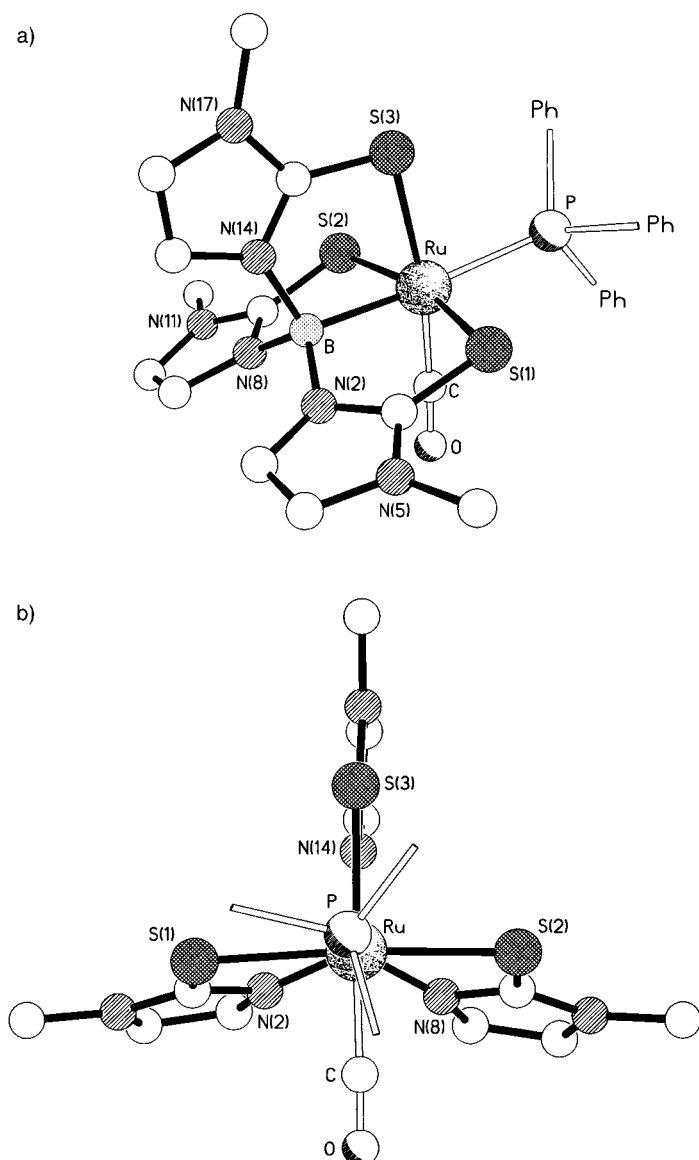


Abbildung 1. a) Ansicht der Struktur von **4** im Kristall. Wasserstoffatome und Phenylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. b) Vereinfachte Darstellung der Struktur von **4** senkrecht zur aus den N-Atomen N(2), N(8) und N(14) aufgespannten Ebene.

die Konfiguration am Rutheniumatom, bei der das Borzentrum sich *trans* zum stärkeren Donor befindet, führte uns zu der Annahme, daß die auf nullwertigem Ruthenium basierende Darstellung (Schema 1) wesentlich, aber wahrscheinlich nicht vollständig die wahren Bindungsverhältnisse widerspiegelt. Diese Art der Wechselwirkung ist eindeutig neuartig; eine im weiteren Sinne analoge Wechselwirkung liegt lediglich im Salz $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{BPh}_3)(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ vor, das spektroskopisch charakterisiert wurde ($\delta(^{11}\text{B}) = 28.8$; $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1991, 1920 \text{ cm}^{-1}$) und ein Intermediat der Reaktion von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ mit BPh_3 zu $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{BPh}_3)]$ ist.^[11]

Obwohl die Struktur und die Bindungsverhältnisse von **4** neuartig sind, ist der Mechanismus, nach dem **4** wahrscheinlich gebildet wird, rückblickend einfach zu verstehen. Bekanntermaßen entsteht bei der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (R = Vinyl, Aryl) mit $\text{K}[\text{HB}(\text{pz})_3]$ $[\text{Ru}(\text{R})(\text{CO})\{\text{HB}(\text{pz})_3\}(\text{PPh}_3)]$,^[3] was die Vermutung der anfänglichen Bildung von $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{HB}(\text{mt})_3\}]$ **3a** stützt. Im Unterschied zum steifen $\text{HB}(\text{pz})_3$ -Chelatkomplex sollte die ausgedehntere Chelatisierung durch den $\text{HB}(\text{mt})_3$ -Liganden flexibler und labiler sein. Durch Abspaltung eines mt-Arms, agostische B-H-Koordination und anschließende oxidative Addition der B-H-Bindung könnte ein *cis*-Hydrido-Vinylkomplex entstehen, der unter Bildung von **4** reaktiv das Alken eliminiert. Die eleganten Synthesen von Ruthenium- σ -Borylkomplexen von Roper, Wright et al. durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit Boranen^[8, 9] lieferten eindeutige Hinweise für die Richtigkeit des postulierten Mechanismus. Angesichts der überraschend milden Bedingungen, unter denen **4** gebildet wird, sollte es dem vorgeschlagenen Mechanismus zufolge möglich sein, Komplexe des Typs **3** zu isolieren. Bei den Reaktionen von $[\text{Ru}(\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (R = $\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)$, C_6H_5) mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ in Dichlormethan entsteht in allen Fällen **4**. Die Komplexe $[\text{Ru}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{HB}(\text{mt})_3\}]$ (R = $\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH}$ (**3a**), $\text{CH}=\text{CH}_2$ (**3b**), $\text{CH}=\text{CH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)$ (**3c**), C_6H_5 (**3d**)) wurden allerdings in hohen Ausbeuten erhalten, wenn man die Reaktionen mit Suspensionen der Ausgangsverbindungen in Diethylether durchführte. Beim Auflösen der isolierten Komplexe **3** in Dichlormethan oder Chloroform reagierten sie glatt und schnell zu **4**, ohne daß das Phosphan abgespalten wurde (³¹P-NMR). Dies belegt, daß die Komplexe nur einen Phosphanliganden enthalten und sich insofern von den Bis(phosphan)-komplexen $[\text{MR}(\text{CO})\{\eta^2\text{-HB}(\text{pz})_3\}(\text{PPh}_3)_2]$ (MR = RuH, OsPh) unterscheiden, die als Intermediate bei der Bildung von $[\text{MR}(\text{CO})\{\eta^3\text{-HB}(\text{pz})_3\}(\text{PPh}_3)]$ isoliert werden konnten.^[12]

Unsere Untersuchungen entwickelten sich aus der Annahme einer einfachen Analogie zwischen der Koordinationschemie von $\text{HB}(\text{pz})_3$ - und $\text{HB}(\text{mt})_3$ -Liganden. Die erhaltenen Ergebnisse belegen eindeutig, daß es bei der Chemie dieser Liganden sowohl Parallelen als auch Unterschiede gibt. Die bemerkenswerte Leichtigkeit, mit der sich das Ruthenaboratran bildet, liegt wahrscheinlich an der labilen Chelatisierung durch $\text{HB}(\text{mt})_3$ und an den größeren Chelatringen, was es dem Stachel des Skorpions ermöglicht, sich dem Metallzentrum stärker zu nähern.

Experimentelles

Na[HB(mt)₃]: Eine Suspension von feingepulvertem $\text{Na[BH}_4]$ (2.08 g, 60 mmol) und 1-Methylimidazol-2-thiol (Hmt, 25.0 g, 220 mmol) in Xylol (30 mL) wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit heißem Toluol und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 19.17 g (94 %).

4: Eine Mischung aus $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (0.36 g, 0.40 mmol) und $\text{Na[HB(mt)}_3]$ (0.15 g, 0.40 mmol) in Dichlormethan (50 mL) wurde 30 min gerührt und dann durch Diatomeenerde (Kieselgur) filtriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden verdampft, und der Rückstand wurde zweimal aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert, wobei gelbe Kristalle erhalten wurden. Ausbeute 0.24 g (81 %). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1888 \text{ cm}^{-1}$ (vs; CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1894 \text{ cm}^{-1}$ (vs, CO); ¹H-NMR

(270 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.43 (s, 6H; NCH_3), 3.60 (s, 3H; NCH_3), 6.39, 6.70 (AB, $^3J_{\text{AB}}$ = 2.1 Hz, 2H; $\text{CH}=\text{CH}$), 6.98 und 7.35 ((AB) $_2$, $^3J_{\text{AB}}$ = 2.0 Hz, 4H; $\text{CH}=\text{CH}$), 7.25–7.35 und 7.55–7.61 (2m, 15H; C_6H_5); ^{13}C -NMR (68 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 206.5 (RuCO), 170.5, 170.4 (CS), 138.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 21.8 Hz; C1 (C_6H_5)), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13.4 Hz; C2, C6 (C_6H_5)), 128.4 (C4 (C_6H_5)), 127.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8.9 Hz; C3, C5 (C_6H_5)), 122.0 (2C), 119.2 (1C), 116.3 (2C), 113.7 (1C; $\text{CH}=\text{CH}$), 34.2 (1C; NCH_3), 33.7 (2C; NCH_3); ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 25 °C, BF_3OEt_2): δ = 17.1; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 85proz H_3PO_4): δ = 26.6 (br. s); FAB-MS: m/z (%): 743 (4) [M^+], 714 (3) [M^+ – CO], 452 (19) [M^+ – COPPh_3]. Der aus Chloroform als Bis-Solvat kristallisierte Komplex wurde ebenfalls röntgenographisch charakterisiert.^[7]

Eingegangen am 22. März 1999 [Z13198]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2759–2761

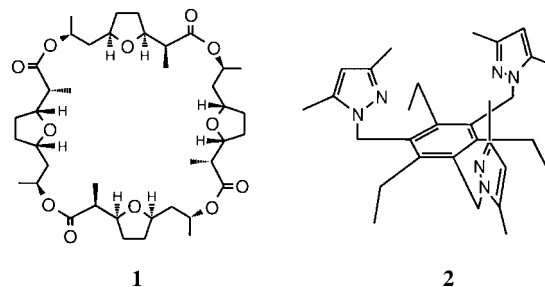
Stichwörter: Bor • Boratrane • N-Liganden • Ruthenium

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.
- [2] H. C. Brown, E. A. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2808.
- [3] A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, C35; N. W. Alcock, A. F. Hill, R. P. Melling, *Organometallics* **1991**, 10, 3898.
- [4] J. C. Cannadine, A. L. Hector, A. F. Hill, *Organometallics* **1992**, 11, 2323; J. C. Cannadine, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1996**, 15, 5409.
- [5] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975.
- [6] K. J. Harlow, A. F. Hill, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **1998**, 17, 1916.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{OBPS}_3\text{Ru} \cdot 2\text{CHCl}_3$, M_r = 980.4, gelbe Blöcke, $0.93 \times 0.77 \times 0.53 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 11.932(1), b = 13.329(3), c = 14.484(2) Å, α = 68.75(1), β = 74.55(1), γ = 81.67(1)°, V = 2066.3(5) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.576 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 9.94 cm⁻¹, $F(000)$ = 988, T = 293 K; Siemens-P4/PC-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scans, 7128 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und die Nichtwasserstoffatome des Komplexes sowie die Nichtwasserstoffatome der fehlgeordneten Chloroformmoleküle in den häufigsten Besetzungen wurden anisotrop mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen F^2 zu R_1 = 0.049, wR_2 = 0.113 (für 5475 unabhängige Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ und $2\theta \leq 50^\circ$ und 453 Parameter) verfeinert (alle anderen isotrop). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116432“ 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).
- [8] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2685.
- [9] G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, 16, 2291; G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, 16, 5499; C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **1998**, 17, 4869.
- [10] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 415.
- [11] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1702.
- [12] I. D. Burns, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1998**, 17, 1552.

Ein rationaler Ansatz zur selektiven Erkennung von NH_4^+ gegenüber K^{+} **

Jik Chin,* Christian Walsdorff, Brent Stranix, Jinho Oh, Hyun Jeil Chung, Su-Moon Park* und Kimoon Kim*

Im Laufe der vergangenen Jahrzehnte bestand ein beträchtliches Interesse an der Entwicklung von NH_4^+ -Rezeptoren. In der klinischen Analyse und in der Umweltchemie können Rezeptoren dieser Art als Sensoren eingesetzt werden.^[1] Beispielsweise läßt sich die Konzentration von Harnstoff oder Creatinin in biologischen Proben indirekt über die Messung der Menge von NH_4^+ , das bei der enzymatisch katalysierten Hydrolyse der Substrate frei wird, bestimmen. Diese Rezeptoren sind auch bei der Bestimmung der NH_4^+ - oder Ammoniak-Konzentration im Trinkwasser und in der Luft nützlich. Einer der wirkungsvollsten NH_4^+ -Rezeptoren ist Nonactin **1**, ein natürliches Antibiotikum, das gegenwärtig für Ionen-selektive Elektroden (ISE) kommerziell genutzt wird.^[1, 2] Ein schwerwiegender Mangel von Nonactin liegt jedoch darin, daß es nur etwa zehnmal fester an NH_4^+ - als an K^+ -Ionen bindet. In ähnlicher Weise weisen Kronenether nur eine geringe oder gar keine Selektivität für die Bindung von NH_4^+ gegenüber K^+ auf.^[3] Wir berichten hier über den rational entworfenen Rezeptor **2**, der mit hoher Selektivität NH_4^+ anstelle von K^+ bindet.



- [*] Prof. K. Kim, Dr. C. Walsdorff, J. Oh
National Creative Research Initiative Center
for Smart Supramolecules
and
Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology (Postech)
San 31 Hyojadong, Pohang 790-784 (Republik Korea)
Fax: (+82) 562-279-8129
E-mail: kkim@postech.ac.kr
- Prof. S.-M. Park, H. J. Chung
Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology
San 31 Hyojadong, Pohang 790-784 (Republik Korea)
Fax: (+82) 562-279-8129
E-mail: smpark@postech.ac.kr
- Prof. J. Chin, Dr. B. Stranix
Department of Chemistry
McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)
Fax: (+1) 514-398-3797
E-mail: chin@musica.mcgill.ca

[**] Diese Arbeit wurde durch das Creative Research Initiative Program des koreanischen Ministry of Science and Technology, von der Korea Science and Engineering Foundation (96-051-05-01-3) und vom National Science and Engineering Council of Canada gefördert. Die Zusammenarbeit an diesem Projekt begann während des Forschungsaufenthalts von J. C. am Center for Biofunctional Molecules, Postech.