

# Synthese und Koordinationschemie tripodaler, aromatischer Triisocyanide

F. Ekkehardt Hahn und Matthias Tamm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Juni 1993)

## Abstract

The tripodal aromatic triisocyanides  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_3$  (**5**) and  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_3$  (**6**) react with  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  to give the chelate complexes  $\text{fac}-\{(\mathbf{5})\text{W}(\text{CO})_3\}$  (**15**) and  $\text{fac}-\{(\mathbf{6})\text{W}(\text{CO})_3\}$  (**16**). **15** was shown by NMR spectroscopy to be a 5:3 mixture of two isomers, in which the central methine group of the ligand adopts either the *in*- (**15a**) or the *out*-configuration (**15b**) respectively. The molecular structure of **16** in which **6** adopts the *out*-configuration exclusively, has been determined by X-ray structure analysis.

## Zusammenfassung

Die tripodalen aromatischen Triisocyanide  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_3$  (**5**) und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_3$  (**6**) reagieren mit  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  zu den Chelatkomplexen  $\text{fac}-\{(\mathbf{5})\text{W}(\text{CO})_3\}$  (**15**) und  $\text{fac}-\{(\mathbf{6})\text{W}(\text{CO})_3\}$  (**16**). **15** liegt als 5:3-Gemisch zweier Isomere vor, in denen der Ligand die *in*- (**15a**) bzw. die *out*-Konfiguration (**15b**) einnimmt. Die Molekülstruktur von **16**, in dem **6** ausschließlich die *out*-Konfiguration einnimmt, wurde röntgenographisch bestimmt.

**Key words:** Isocyanide; Tungsten; X-ray diffraction

## 1. Einleitung

Seit einiger Zeit befassen wir uns mit der Koordinationschemie mehrzähliger Isocyanid-Liganden [1]. Dabei beschäftigten wir uns im besonderen mit der Entwicklung chelatisierender Triisocyanide im Hinblick auf die Synthese stabiler Hexaisocyanidkomplexe des diagnostisch bedeutungsvollen, kurzlebigen  $\gamma$ -Strahlers  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  [2,3]. Mit den aromatischen Triisocyaniden **1–2** sowie den aliphatischen Liganden **3–4** konnten Chelate des Typs  $\text{fac}-\{(\text{Triisocyanid})\text{M}(\text{CO})_3\}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) synthetisiert und für  $\text{M} = \text{W}$  röntgenographisch charakterisiert werden [4–6].

Im Komplex  $\text{fac}-\{(\mathbf{1})\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{HCl}\}$  wird nach Protonierung des zentralen Stickstoffatoms zum Hydrochlorid die Bildung der *out*-Konfiguration (N–H-Vek-

tor zeigt vom Wolframatom weg) beobachtet [4]. Diese für die Darstellung monokationischer Komplexe des Typs  $\text{fac}, \text{fac}-\{(\text{Triisocyanid})_2\text{Tc}(\text{I})^+\}$  unerwünschte Reaktion führte zur Entwicklung des Liganden **2** mit zentralem Stickstoffatom aber vergrößertem Gerüst, was im Komplex  $\text{fac}-\{(\mathbf{2})\text{W}(\text{CO})_3\}$  zur Ausbildung der *in*-Konformation mit unprotoniertem Stickstoffatom führt [5].

Um die bei **1** beobachtete Protonierung des zentralen Gerüstatoms auszuschließen, wurde der Ligand **5** synthetisiert. Dieser verfügt zwar über die gleiche Anzahl von Gerüstatomen wie **1**, enthält aber als zentrales Gerüstatom die nicht protonierbare Methineinheit. Dies sollte auch bei Ausbilden der *out*-Konfiguration im Metallkomplex zu löslichen Verbindungen des Typs  $\text{fac}-\{(\mathbf{5})\text{M}(\text{CO})_3\}$  führen.

Wir konnten kürzlich zeigen, daß auch die aliphatischen Triisocyanide **3** und **4** mit einer geringeren Anzahl an Gerüstatomen in der Lage sind, Chelatkom-

Correspondence to: Prof. Dr. E. Hahn.

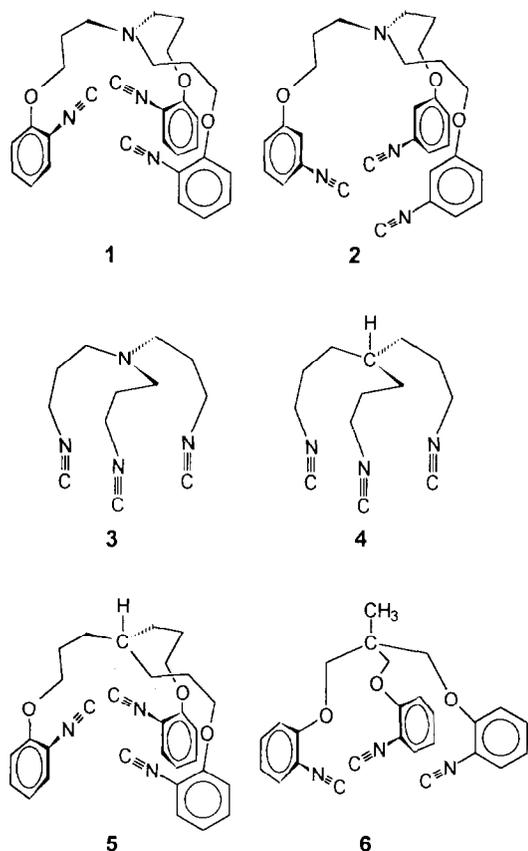


Abb. 1. Chelatisierende tripodale Triisocyanide.

plexe zu bilden [6]. Wir haben daher den Liganden **6** mit gegenüber **1** und **2** verringerter Anzahl von Gerüstatomen zwischen den Isocyanid-Gruppen synthetisiert. Synthese und Koordinationschemie der Liganden **5** und **6** sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 2. Ligandensynthesen

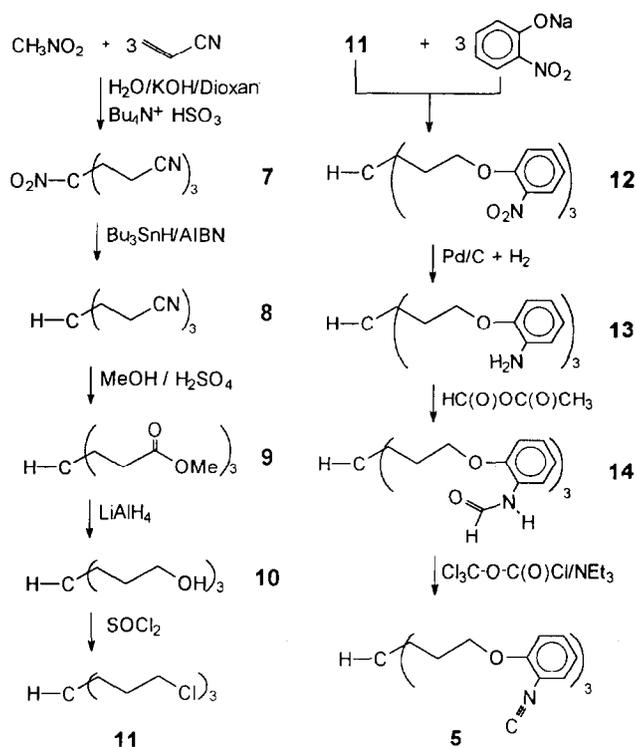
### 2.1. Synthese von **5**

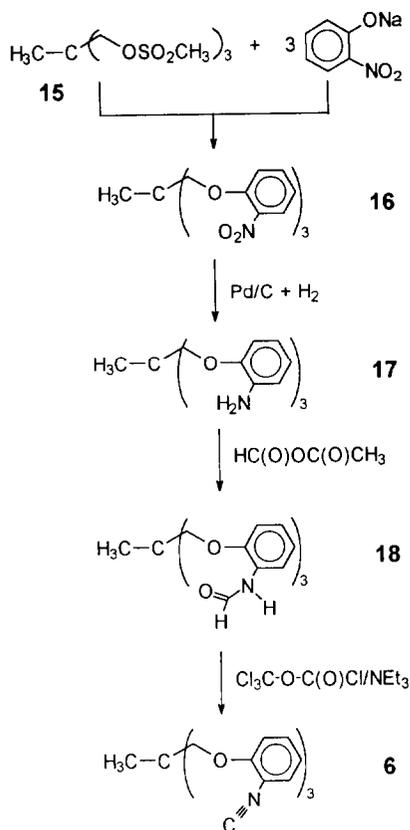
Die Synthese des Triisocyanids **5** ist in Schema 1 dargestellt. In Anlehnung an das Synthesekonzept für die aromatischen Triisocyanide **1** [3] und **2** [5] war die Synthese des neuartigen tripodalen Trichlorids **11** erforderlich. Dazu wird zunächst Nitromethan in einer Michael-Addition mit drei Äquivalenten Acrylnitril zu **7** umgesetzt. Die Reaktion findet in Dioxan/Wasser mit Tetrabutylammoniumhydroxid als Base statt [7]. Um zum Kohlenwasserstoffgerüst zu gelangen, muß aus **7** die Nitrogruppe entfernt werden. Hierzu bietet sich besonders die radikalische Denitrierung mit Tributylzinnhydrid an [8]. Das Tricyanid **8** läßt sich mit rund 90% Ausbeute, direkt aus der Reaktionslösung

krystallisierend, gewinnen. Der Fortgang der Denitrierung kann IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{NO}_2$ -Valenzschwingungen ( $1543\text{ cm}^{-1}$ ,  $1449\text{ cm}^{-1}$ ) verfolgt werden.

Die saure Hydrolyse von **8** führt zunächst zur Tricarbonsäure  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3$ , die sofort zum leichter isolierbaren und destillierbaren Triester **9** umgesetzt wird. Der durch anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  gewonnene hochviskose Trialkohol **10** wird dann mit Thionylchlorid in das gewünschte Trichlorid **11** überführt. **11** wird durch Destillation als farblose, bewegliche Flüssigkeit isoliert.

In einer Williamson-Ether-Kopplung wird **11** mit dem Natriumsalz des 2-Nitrophenols in DMF bei  $130^\circ\text{C}$  zu **12** verethert. Die Palladium-katalysierte Reduktion der Nitro-Gruppen führt zum Triamin **13**. Das Triformamid **14** wird aus **13** durch Formylierung mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisensäure und Essigsäure erhalten [9]. Durch Dehydratisierung mit Diphosgen und Triethylamin [10] wird **5** als farbloses Öl erhalten. Eine Kristallisation wurde nicht versucht. Die IR-Absorption der CN-Valenzschwingung findet man mit  $2123\text{ cm}^{-1}$  im für aromatische Isocyanide typischen Bereich [11].

Schema 1. Synthese von **5**.



Schema 2. Synthese von 6.

## 2.2. Synthese von 6

Die Synthese von 6 ist in Schema 2 gezeigt. Ein geeigneter Kopplungspartner für 2-Nitrophenol zum Aufbau des tripodalen Liganden ist das aus Pentaglycerin  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  und Methansulfonsäurechlorid erhältliche Trimethylsulfonat 15. Um vollständige Umsetzung von 15 zu erreichen, muß dieses mit überschüssigem 2-Nitrophenol und Kaliumcarbonat als Base 24 h in DMF unter Rückfluß erhitzt werden. Unklar ist, ob die hier im Vergleich zur Synthese von 12 beobachtete verminderte Reaktivität auf eine sterische Hinderung des nukleophilen Angriffs bei der Ether-Kopplung zurückzuführen ist.

Die Durchführung der weiteren Reaktionen geschieht in Analogie zu der oben beschriebenen Synthese von 5. Die Verbindungen 16–18 wie auch 6 zeichnen sich durch ein hohes Maß an Kristallisierfreudigkeit aus, was die Synthese von 6 besonders effizient durchführbar macht. Im IR-Spektrum von 6 erkennt man die Absorption der CN-Valenzschwingung bei  $2126\text{ cm}^{-1}$ . Die Isocyanidkohlenstoff-Resonanz wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) bei  $167.4\text{ ppm}$  als durch  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$ -Kopplung verbreitertes Singulett beobachtet.

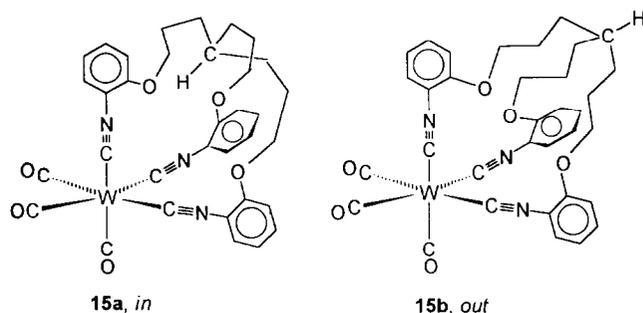
## 3. Metallkomplexe

### 3.1. Koordinationschemie von 5

Die Umsetzung von 5 mit  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  in Dichlormethan ergibt nach Chromatographie an Aluminiumoxid einen gelben, gut löslichen Komplex, dessen Elementaranalyse und IR-Spektrum ( $\nu(\text{CN}) = 2132, 2068\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}) = 1931, 1872\text{ cm}^{-1}$ ) das Vorliegen des Chelatkomplexes  $\text{fac}-[(5)\text{W}(\text{CO})_3]$  15 andeuten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jedoch das Vorliegen von zwei Verbindungen, deren Trennung auch mit verschiedenen chromatographischen Systemen nicht erreicht werden konnte. Es muß sich hierbei um eine Mischung der beiden in Abb. 2 gezeigten Isomere handeln, in denen der C-H-Vektor einerseits auf das Wolframatom gerichtet ist (*in*-Isomer 15a) bzw. vom Wolframatom weg zeigt (*out*-Isomer 15b).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3) erkennt man zwei gut separierte Triplets bei  $\delta = 4.10$  und  $\delta = 4.03\text{ ppm}$ , die den Resonanzen für die sauerstoffständigen Methylenprotonen D entsprechen. Auffälligstes Signal ist ein Septett bei  $\delta = 2.45\text{ ppm}$ . Ein Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und der Molekülstruktur von  $\text{fac}-[(4)\text{W}(\text{CO})_3]$  [6] erlaubt eine eindeutige Zuordnung dieser Resonanz zum zentralen Methinproton des Isomeren in der *in*-Konfiguration 15a. Das Proton wird durch Eindringen in den entschirmenden Bereich der Isocyanidgruppen tieffeldverschoben. Weiterhin steht das Integral des Septetts mit dem des Triplets bei  $\delta = 4.10\text{ ppm}$  im geforderten Verhältnis von 1:6. Das Triplet bei  $\delta = 4.03\text{ ppm}$  ist somit dem Isomeren in der *out*-Konfiguration 15b zuzuordnen. Die übrigen Resonanzen im aromatischen sowie im aliphatischen Bereich fallen dicht zusammen und ermöglichen somit keine weitere Zuordnung. Die Resonanz des Methinprotons des *out*-Isomeren findet sich im normalen Aliphaten-Bereich, vermutlich unter dem Multiplett B bei  $\delta = 1.62\text{ ppm}$ .

Die Integrale der Triplets D stehen nicht im Verhältnis von 1:1. Man bestimmt ein ungefähres Verhältnis von fünf Teilen 15a zu drei Teilen 15b. Das un-

Abb. 2. Mögliche Konfigurationsisomere für  $\text{fac}-[(5)\text{W}(\text{CO})_3]$  15.

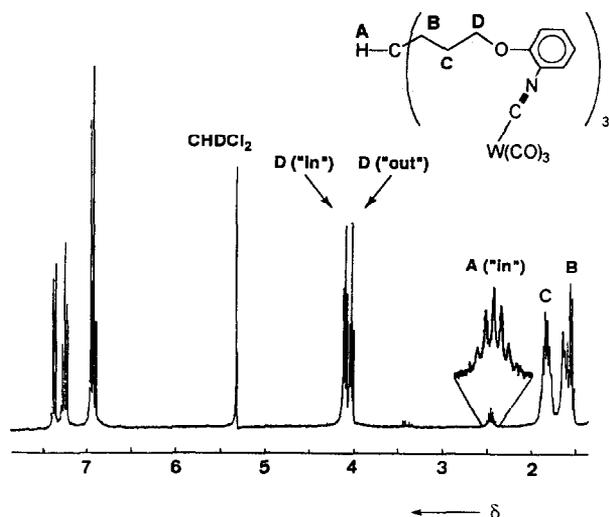


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von **15a** und **15b** (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

gleiche Verhältnis deutet aber nicht auf ein Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren hin. Eine Inversion wie im Falle der Liganden mit zentralem Stickstoffatom **1** und **2** ist hier nicht denkbar.

Da man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 4) für fast alle Resonanzen getrennte Signale erhält, ist die Zuordnung zu jeweils einem Isomer, wie in Tabelle 1 gezeigt, möglich. Dabei wird das intensivere Signal jeweils dem *in*-Isomeren zugeordnet. Die Kokristallisation oder eine Trennung der Komplexe und anschließend getrennte spektroskopische und strukturelle Charakterisierung gelang bislang noch nicht.

### 3.2. Koordinationschemie von **6**

Das Ligandendesign von **6** beinhaltet eine konsequente Berücksichtigung der in Abschnitt 2.1 und

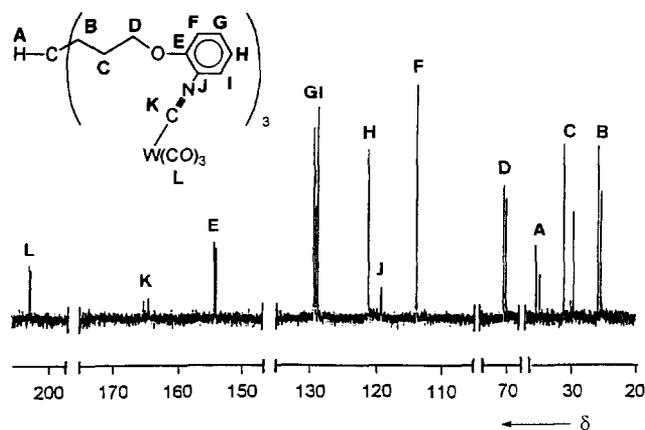


Abb. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von **15a** und **15b** (67.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

TABELLE 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für **15a** und **15b**<sup>a</sup>

Signal	<b>15a</b>	<b>15b</b>
W-CO, L	202.91	202.69
W-CN, K	164.45	165.18
O-Ar-C, E	154.16	153.90
Ar-C, G+I	129.37, 128.79	129.44, 129.14
Ar-C, H	121.19	121.26
N-Ar-C, J	119.24	119.40
Ar-C, F	113.94	114.02
$\text{CH}_2\text{O}$ , D	70.42	70.03
HC, A	35.37	34.81
$\text{CH}_2$ , C	31.07	29.57
$\text{HCCH}_2$ , B	25.78	25.31

<sup>a</sup> 67.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  (ppm).

früher [4–6] gewonnen Erkenntnisse. Der Ligand besitzt ebenfalls einen nicht protonierbaren Brückenkopf, und die Zahl der Gerüstatome ist verringert, um die Rigidität der Chelatkomplexe zu erhöhen. Die am zentralen Kohlenstoffatom gebundene Methylgruppe soll die Ausbildung der *in*-Konfiguration im Metallkomplex verhindern und so die Bildung eines homogenen *out*-Isomers erzwingen.

Die Umsetzung von **6** mit  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  ergibt nach chromatographischer Aufarbeitung an Aluminiumoxid eine gelbe, kristalline Verbindung, deren NMR-Spektren die Komplexbildungsreaktion bestätigen. So erhält man beispielsweise jeweils nur eine Resonanz für die Isocyanidkohlenstoffatome bei  $\delta = 162.7$  ppm und für die Carbonylkohlenstoffatome bei  $\delta = 203.7$  ppm. Das IR-Spektrum entspricht weitestgehend denen analoger Wolframkomplexe mit tripodalen aromatischen Liganden [4,5] ( $\nu(\text{CN}) = 2142, 2079 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}) = 1937, 1892 \text{ cm}^{-1}$ ). Bestätigt werden diese Befunde durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung (Abb. 5).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt das Vorliegen des monomeren Komplexes *fac*-[(**6**) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] **16**. Der Ligand ist facial an das Wolframatom koordiniert. Er nimmt, wie erwartet, die *out*-Konfiguration ein. Der Platzbedarf der Methylgruppe verhindert die Bindung des Liganden in der *in*-Konfiguration. Die Bindungslängen für vergleichbare Parameter sind im Rahmen der Fehlergrenzen mit den in *fac*-[(**1**) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] und *fac*-[(**2**) $\text{W}(\text{CO})_3$ ] gefundenen Werten identisch [5]. **6** bildet mit dem Wolframatom drei nur noch 14gliedrige Ringe und besitzt somit eine verbesserte "Paßgenauigkeit" als die Liganden **1** und **5** (18gliedrig) sowie **2** (20gliedrig).

Der Ligand **6** erscheint unter den bisher bekannten aromatischen Triisocyaniden als am besten für die Komplexierung des metastabilen Technetiumisotops  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  geeignet zu sein. Seine Darstellung erfordert zudem den mit Abstand geringsten synthetischen

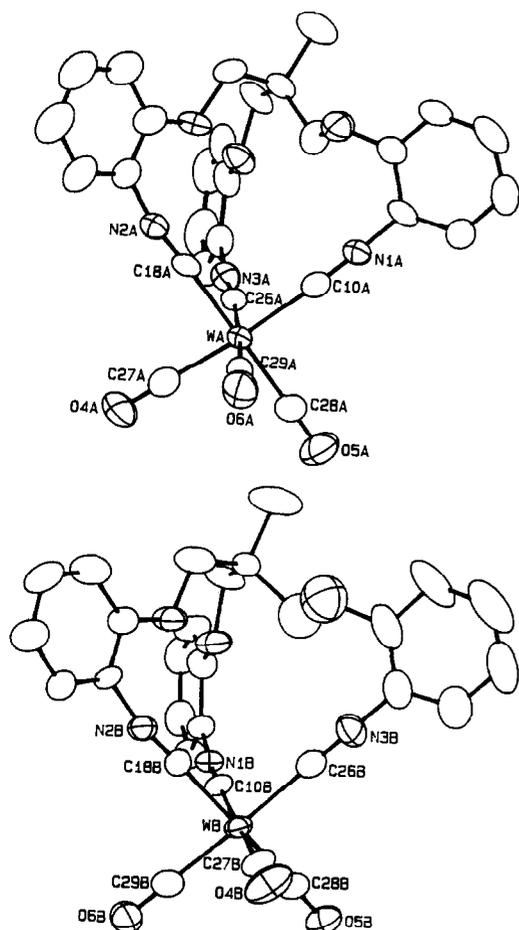


Abb. 5. Molekülstruktur von 16. Die beiden voneinander unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind mit A und B bezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für Molekül A [Molekül B]: W–C10 2.100(9) [2.099(9)], W–C18 2.091(9) [2.084(9)], W–C26 2.098(9) [2.119(9)], W–C27 2.00(1) [2.01(1)], W–C28 2.01(1) [1.99(1)], W–C29 1.974(9) [1.99(1)], C10–N1 1.17(1) [1.16(1)], C18–N2 1.16(1) [1.16(1)], C26–N3 1.17(1) [1.14(1)], C27–O4 1.16(1) [1.13(1)], C28–O5 1.14(1) [1.17(1)], C29–O6 1.17(1) [1.16(1)]; minimale Abweichung der Winkel an den W-Atomen von 90 bzw. 180 beträgt 5.2, W–C10–N1 177.3(7) [178.0(7)], W–C18–N2 178.4(7) [177.7(7)], W–C26–N3 174.3(7) [178.1(7)], W–C27–O4 178.0(8) [178.4(9)], W–C28–O5 177.3(9) [177.4(8)], W–C29–O6 179.5(7) [177.9(7)].

Aufwand. Mit diesem Liganden sollte es ebenfalls möglich sein, die bisher noch nicht in präparativem Maßstab synthetisierten Komplexe des Typs  $fac\text{-}[(6)_2\text{W}]$  zu erhalten.

#### 4. Experimenteller Teil

Wenn angegeben, wurden die Versuche unter einer Schutzgasatmosphäre von Reinst-Argon 99.999% durchgeführt. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden. IR-Spektren: Perkin-Elmer 580 B in KBr. Elementaranalysen:

Perkin-Elmer 240C. NMR-Spektren: Bruker WP 80, Bruker WP 80 SY, Bruker AM 270 und Bruker WH 400. Die Verbindungen 7 [7], 15 [12], Acetylformiat [9] und  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  [13] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

#### 4.1. Synthese von 5

##### 4.1.1. 8

Eine Mischung aus 28 g (127 mmol) 7, 42 ml (156 mmol) Tributylzinnhydrid, 4.5 g (27 mmol) Azoisobutyronitril, AIBN, wird in 350 ml trockenem Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich nur suspendierte Nitro-Verbindung löst sich im Verlauf der Reaktion auf. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum abgezogen, wobei 8 auskristallisiert. Der Kristallkuchen wird in einen Filter überführt und mit Benzol farblos gewaschen. Das so gewonnene Produkt kann aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausbeute: 19.83 g (89%).

Anal. Gef.: C, 67.44; H, 7.49; N, 23.30.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (175.24) ber.: C, 68.54; H, 7.48; N, 23.98%. IR:  $\nu$  2242 (m, CN)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  2.53 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 1.75 (t, 7H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCCH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  120.5 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 36.4 ( $\text{HCCH}_2$ ); 28.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ); 14.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) ppm.

##### 4.1.2. 9

5.62 g (32 mmol) 8 werden in 25 ml Salzsäure (25%) suspendiert und 45 min unter Rückfluß erhitzt, wobei man eine klare Lösung erhält, aus der durch Kühlen auf 5°C die Tricarbonsäure  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3$  auskristallisiert. Der Rückstand wird getrocknet, in 20 ml Methanol aufgenommen und mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab und gießt die Reaktionsmischung in 100 ml Eiswasser. Es wird dreimal je 100 ml Diethylether extrahiert, und die organische Phase wird mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute: 4.4 g (50%). Siedepunkt 120°C/0.04 mbar.

Anal. Gef.: C, 56.50; H, 7.97.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (274.31) ber.: C, 56.92; H, 8.08%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.63 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ); 2.30 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ); 1.52 (m, 7H,  $\text{HCCH}_2 + \text{HCCH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.4 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ ); 51.1 ( $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ); 35.8 ( $\text{HCCH}_2$ ); 30.7 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ); 27.6 ( $\text{HCCH}_2$ ) ppm.

##### 4.1.3. 10

Zu einer Suspension von 6.2 g  $\text{LiAlH}_4$  in 75 ml Diethylether tropft man 7.74 g (28 mmol) des Triesters

9, in 75 ml Diethylether gelöst, derart zu, daß der Ether mäßig siedet. Nachdem 18 h unter Rückfluß erhitzt wurde, hydrolysiert man überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  mit wäßriger  $\text{NaOH}$ -Lösung (10%). Der Hydroxid-Niederschlag wird abgetrennt und mit dem Ether der Mutterlauge einer Soxhlet-Extraktion unterzogen. Der Extrakt wird zur Trockene eingeeengt und durch Lösen in Methylenchlorid und anschließendes druckloses Fil-

TABELLE 2. Positionsparameter und äquivalente isotrope thermische Parameter der Nicht-Wasserstoffatome in 16

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^2$ ) <sup>a</sup>
WA	0.04982(3)	0.18070(2)	0.32745(2)	2.809(7)
WB	-0.49273(3)	0.32534(2)	-0.06395(2)	2.680(7)
O1A	0.5107(5)	0.2807(4)	0.4569(3)	4.4(1)
O1B	-0.8756(5)	0.3361(3)	0.0277(3)	3.8(1)
O2A	0.4141(5)	0.2001(4)	0.5844(4)	4.2(1)
O2B	-0.8914(5)	0.2056(3)	-0.1388(3)	3.7(1)
O3A	0.2343(5)	0.3718(4)	0.5848(3)	4.0(1)
O3B	-0.7014(9)	0.0898(6)	0.0170(6)	8.8(2)*
O4A	-0.1726(6)	0.1043(5)	0.3618(4)	7.1(2)
O4B	-0.2875(5)	0.2102(5)	-0.1536(4)	6.2(2)
O5A	-0.1522(7)	0.2617(5)	0.1734(4)	6.2(2)
O5B	-0.2753(6)	0.4136(4)	0.0865(4)	4.8(2)
O6A	0.1035(7)	0.0114(4)	0.1974(4)	5.6(2)
O6B	-0.5206(6)	0.4745(4)	-0.1691(4)	4.5(2)
N1A	0.2891(6)	0.2656(4)	0.3111(4)	3.1(2)
N1B	-0.7091(6)	0.4361(4)	0.0302(4)	2.8(1)
N2A	0.2575(6)	0.0897(4)	0.4824(4)	3.3(2)
N2B	-0.7380(6)	0.2512(4)	-0.2130(4)	2.8(1)
N3A	0.0055(6)	0.3430(4)	0.4786(4)	3.7(2)
N3B	-0.4725(7)	0.1727(4)	0.0452(4)	4.2(2)
C1A	0.583(1)	0.3934(7)	0.6215(7)	6.7(3)
C1B	-0.957(1)	0.1220(7)	0.0324(7)	7.4(3)
C2A	0.4660(8)	0.3435(6)	0.5902(5)	4.4(2)
C2B	-0.9010(8)	0.1836(5)	-0.0021(5)	3.7(2)
C3A	0.4131(8)	0.3310(6)	0.4952(5)	4.1(2)
C3B	-0.9500(8)	0.2761(5)	0.0357(5)	4.1(2)
C4A	0.5089(8)	0.3000(5)	0.3806(5)	3.5(2)
C4B	-0.8935(8)	0.4197(5)	0.0696(5)	3.4(2)
C5A	0.6234(8)	0.3178(6)	0.3734(6)	4.4(2)
C5B	-0.9910(8)	0.4570(6)	0.1091(5)	4.4(2)
C6A	0.6272(8)	0.3372(6)	0.2990(6)	4.8(2)
C6B	-0.9984(8)	0.5415(6)	0.1480(5)	4.3(2)
C7A	0.5178(9)	0.3400(5)	0.2282(5)	4.5(2)
C7B	-0.9100(8)	0.5929(5)	0.1492(5)	3.9(2)
C8A	0.4042(8)	0.3184(5)	0.2337(5)	3.6(2)
C8B	-0.8122(8)	0.5593(5)	0.1114(5)	3.7(2)
C9A	0.3989(7)	0.2956(5)	0.3091(5)	3.1(2)
C9B	-0.8041(7)	0.4722(5)	0.0713(5)	2.9(2)
C10A	0.2024(7)	0.2349(5)	0.3147(4)	2.8(2)
C10B	-0.6318(7)	0.3982(5)	-0.0035(5)	2.9(2)
C11A	0.5136(9)	0.2564(7)	0.6217(6)	5.0(2)
C11B	-0.9518(9)	0.1639(6)	-0.0980(6)	4.9(2)
C12A	0.4468(8)	0.1169(6)	0.5980(5)	4.1(2)
C12B	-0.9280(7)	0.1907(5)	-0.2247(5)	3.1(2)
C13A	0.5556(8)	0.0820(7)	0.6594(6)	4.9(2)
C13B	-1.0368(8)	0.1534(6)	-0.2763(6)	4.4(2)
C14A	0.5751(9)	-0.0031(7)	0.6690(6)	5.8(3)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^2$ ) <sup>a</sup>
C14B	-1.0635(9)	0.1411(7)	-0.3648(6)	5.4(3)
C15A	0.487(1)	-0.0584(7)	0.6193(6)	6.4(3)
C15B	-0.9847(9)	0.1682(7)	-0.4019(5)	5.1(2)
C16A	0.382(1)	-0.0272(6)	0.5580(6)	4.8(2)
C16B	-0.8783(7)	0.2054(5)	-0.3517(5)	3.6(2)
C17A	0.3609(8)	0.0589(5)	0.5478(5)	3.7(2)
C17B	-0.8493(7)	0.2160(5)	-0.2642(5)	2.7(2)
C18A	0.1849(7)	0.1228(5)	0.4271(5)	3.0(2)
C18B	-0.6495(7)	0.2761(5)	-0.1589(5)	2.9(2)
C19A	0.3611(8)	0.3992(6)	0.6303(5)	4.8(2)
C19B	-0.750(1)	0.1720(7)	0.0367(8)	6.9(3)*
C20A	0.1308(9)	0.4237(5)	0.6047(5)	4.3(2)
C20B	-0.575(1)	0.0705(7)	0.0812(7)	8.0(3)
C21A	0.134(1)	0.4897(5)	0.6742(5)	5.2(2)
C21B	-0.568(1)	0.0007(7)	0.1199(8)	10.4(3)
C22A	0.018(1)	0.5375(6)	0.6881(6)	6.0(3)
C22B	-0.446(1)	-0.0339(6)	0.1673(6)	7.4(3)
C23A	-0.100(1)	0.5204(6)	0.6324(6)	5.8(3)
C23B	-0.339(1)	0.0019(6)	0.1775(6)	5.9(3)
C24A	-0.1059(9)	0.4569(6)	0.5641(6)	4.6(2)
C24B	-0.350(1)	0.0708(6)	0.1360(6)	5.4(3)
C25A	0.0081(8)	0.4090(5)	0.5484(5)	3.6(2)
C25B	-0.4662(9)	0.1061(6)	0.0881(5)	4.4(2)
C26A	0.0199(7)	0.2881(5)	0.4214(5)	3.0(2)
C26B	-0.4791(7)	0.2250(5)	0.0057(5)	3.2(2)
C27A	-0.0916(9)	0.1313(6)	0.3478(5)	4.4(2)
C27B	-0.3614(8)	0.2507(5)	-0.1207(5)	3.9(2)
C28A	-0.0795(8)	0.2344(5)	0.2305(5)	3.7(2)
C28B	-0.3535(8)	0.3792(5)	0.0306(6)	3.8(2)
C29A	0.0831(8)	0.0746(5)	0.2455(5)	3.7(2)
C29B	-0.5112(7)	0.4209(5)	-0.1293(5)	3.3(2)

<sup>a</sup> Der isotrope thermische Parameter  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $8/3\pi^2[\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j]$ . Mit (\*) markierte Atome wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert.

trieren über eine D4-Fritte von noch anhaftenden Hydroxiden befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **10** als rötliches, viskoses Öl. Ausbeute: 4.56 g (85%).

<sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  3.53 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 1.39 (m br, 13H,  $\text{HCCH}_2 + \text{HCCH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (20.15 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  63.4 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 38.3 ( $\text{HCCH}_2$ ); 30.7 ( $\text{HCCH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

#### 4.1.4. II

Zu 5.2 g (27 mmol) des Trialkohols **10**, in 100 ml Chloroform gelöst, werden 11.7 g Thionylchlorid langsam zugetropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich der zwischenzeitlich gebildete weiße Niederschlag wieder auflöst. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man überschüssiges Thionylchlorid. Die organische Phase wird einmal mit 100 ml Wasser und zweimal mit je 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{NaSO}_4$  getrock-

net. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende, gelbliche Öl wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 5.7 g (85%). Siedepunkt 110°C/0.05 mbar.

Anal. Gef.: C, 50.25; H, 7.97.  $C_{10}H_{19}Cl_3$  (245.62) ber.: C, 48.90; H, 7.80%.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.53 (t, 6H,  $CH_2Cl$ ); 1.77 (quint, 6H,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 1.42 (m, 7H,  $HCCCH_2 + HCCH_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (20.15 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  45.2 ( $CH_2Cl$ ); 35.8 ( $HCCH_2$ ); 30.4 ( $CH_2CH_2CH_2$ ); 29.5 ( $HCCCH_2$ ) ppm.

#### 4.1.5. 12

4.25 g (31 mmol) 2-Nitrophenol, in 20 ml trockenem DMF gelöst, werden unter Argon langsam zu einer Suspension von 0.8 g NaH in 20 ml DMF getropft. Nachdem noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, werden 2.5 g (10 mmol) des Trichlorides **11** hinzugegeben und die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt in 500 ml Eiswasser gegossen. Das Produkt fällt als suspendiertes Öl an und wird fünfmal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Um überschüssiges Phenolat zu entfernen, wäscht man die organische Phase zweimal mit je 100 ml Natronlauge (5%) und dreimal mit je 100 ml Wasser. Die organische Phase wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet und zur Trockene eingengt, wobei **12** als schwach gelbes Öl anfällt, welches im Verlauf von einigen Tagen durchkristallisiert. Ausbeute: 4.8 g (85%).

$^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.85–6.87 (m, 12H, Ar-H); 4.10 (t, 6H,  $CH_2O$ ); 2.32–2.05 (m, 13H,  $CH_2CH_2CH_2 + HCCCH_2 + HCCH_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (20.15 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  146.5, 136.2, 120.9, 118.2, 114.9, 111.4 (Ar-C); 68.3 ( $CH_2O$ ); 36.5 ( $HCCCH_2$ ); 29.5 ( $CH_2CH_2CH_2$ ); 26.3 ( $HCCCH_2$ ) ppm.

#### 4.1.6. 13

4.8 g (9 mmol) der Trinitro-Verbindung **12** werden in 100 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 100 mg Palladium-Aktivkohle-Katalysator (10% Pd) wird bei einem Wasserstoffdruck von 3 bar hydriert. Der theoretische Verbrauch an Wasserstoff ist nach ungefähr 5 h erreicht. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **13** als farbloses Öl. Ausbeute: 3.81 g (95%).

$^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.77 (s br, 12H, Ar-H); 4.01 (t, 6H,  $CH_2O$ ); 3.78 (s br, 6H,  $NH_2$ ); 1.87 (m, 6H,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 1.61 (m, 7H,  $HCCCH_2 + HCCH_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (20.15 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  152.1, 139.5, 133.9, 125.1, 119.7, 114.3 (Ar-C); 69.4 ( $CH_2O$ ); 35.7 ( $HCCCH_2$ ); 29.0 ( $CH_2CH_2CH_2$ ); 25.5 ( $HCCCH_2$ ) ppm.

#### 4.1.7. 14

Zu einer Lösung des Triamins **13** in 50 ml THF gibt man unter Rühren 2.5 ml Acetylformiat. Da das Tri-

formamid als öliger Niederschlag anfällt, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zähe Rückstand in Methylenchlorid gelöst. Man wäscht die organische Phase mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung säurefrei und engt zur Trockene ein. **14** fällt als weißer Feststoff an. Ausbeute: 4.5 g (98%). Die Verbindung wurde nicht weiter charakterisiert.

#### 4.1.8. 5

4.5 g (8.2 mmol) **14** werden mit 8 ml Triethylamin in 80 ml Methylenchlorid in einem auf  $-40^\circ$  gehaltenen Dreihalskolben mit Septum vorgelegt. Dazu tropft man innerhalb von 30 min 2 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester (Diphosgen). Die Reaktionsmischung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und noch 30 min rühren. Danach wird die Lösung mit 100 ml Wasser und zweimal mit je 100 ml  $Na_2CO_3$ -Lösung (10% in Wasser) gewaschen. Nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  wird das Methylenchlorid entfernt, und man erhält **5** als farbloses Öl. Ausbeute: 2.1 g (52%).

IR:  $\nu$  2123 (st, NC)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.45–6.74 (m, 12H, Ar-H); 4.05 (t, 6H,  $CH_2O$ ); 1.82 (m, 6H,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 1.62 (m, 7H,  $HCCCH_2 + HCCH_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (20.15 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  154.4, 130.3, 127.4, 120.2 (Ar-C); 114.5 (Ar-C-NC); 112.8 (Ar-C); 69.1 ( $CH_2O$ ); 36.0 ( $HCCCH_2$ ); 29.3 ( $CH_2CH_2CH_2$ ); 25.9 ( $HCCCH_2$ ) ppm. Anmerkung: Das Ar-NC-Signal wurde nicht beobachtet.

### 4.2. Synthese von 6

#### 4.2.1. 16

25.5 g (72 mmol) **15** werden mit 60 g 2-Nitrophenol (100% Überschuß) und 60 g Kaliumcarbonat (100% Überschuß) in 200 ml DMF 24 h bei 135°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter Rühren in einen Liter Eiswasser gegossen. Der gelbe, klebrige Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen bis die Waschflüssigkeit nur noch schwach gelb ist. Dann wird durch Waschen mit Ethanol und anschließend Diethylether das Wasser entfernt. Mehrfache Umkristallisation aus Ethanol/Aceton liefert **16** in Form farbloser Nadeln. Ausbeute: 18.78 g (54%).

Anal. Gef.: C, 55.56; H, 4.15; N, 8.43.  $C_{23}H_{21}N_3O_9$  (483.43) ber.: C, 57.14; H, 4.38; N, 8.69%.  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.92–6.89 (m, 12H, Ar-H); 4.33 (s, 6H,  $CH_2O$ ); 1.42 (s, 3H,  $H_3C$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (20.15 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  152.2, 139.3, 134.6, 125.7, 120.5, 114.6 (Ar-C); 70.9 ( $CH_2O$ ); 41.0 ( $H_3CC$ ); 17.2 ( $H_3C$ ) ppm.

#### 4.2.2. 17

10 g (21 mmol) **16** in 100 ml THF werden unter Zugabe von 100 mg Palladium-Aktivkohle-Katalysator

(10% Pd) bei einem Anfangsdruck von 100 bar hydriert. Nach 12 h wird der Autoklav entspannt und das THF im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Diethylether suspendiert und in der Siedehitze mit wenig THF gerade in Lösung gebracht. Beim Abkühlen kristallisiert **17** als schneeweißer, mikrokristalliner Feststoff. Ausbeute: 7.61 g (93%).

Anal. Gef.: C, 69.75; H, 6.99; N, 10.53.  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$  (393.49) ber.: C, 70.21; H, 6.92; N, 10.68%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.03–6.64 (m, 12H, Ar-H); 4.23 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.80 (s br, 6H,  $\text{NH}_2$ ); 1.46 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.3, 136.5, 121.7, 118.4, 115.2, 112.4 (Ar-C); 71.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 40.5 ( $\text{H}_3\text{CC}$ ); 17.8 ( $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.

#### 4.2.3. 18

Zu einer Lösung von 4.5 g (11.4 mmol) des Triamins **17** in 300 ml Diethylether werden unter Rühren langsam 4 ml Acetylformiat getropft. Das Triformamid **18** beginnt sofort als weißer, flockiger Niederschlag auszufallen. Nach 3 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.95 g (72%).

Anal. Gef.: C, 64.35; H, 5.82; N, 8.04.  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$  (477.52) ber.: C, 65.40; H, 5.70; N, 8.80%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  8.87 (s br, 3H,  $\text{NHC(O)H}$ ); 8.34 (s, 3H,  $\text{C(O)H}$ ); 7.43–6.79 (m, 12H, Ar-H); 4.41 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1.52 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  160.2 ( $\text{NHC(O)H}$ ); 148.7, 128.2, 124.9, 121.6, 121.3, 112.6 (Ar-C); 71.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 41.3 ( $\text{H}_3\text{CC}$ ); 17.5 ( $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.

#### 4.2.4. 6

Die Darstellung von **6** erfolgt durch langsames Zutropfen von 2 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester (Diphosgen) zu einer Lösung von 5.27 g (11 mmol) **18** und 10 ml Triethylamin in 100 Methylenchlorid bei 0°C. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und wäscht anschließend mit 100 ml Wasser und zweimal mit je 100 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (10% in Wasser). Das nach Trocknen der organischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels anfallende braune Rohprodukt wird nach Chromatographie an Aluminiumoxid (4% Wasser) mit Methylenchlorid gereinigt. Man erhält **6** als weißen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 4.2 g (90%).

Anal. Gef.: C, 73.47; H, 4.36; N, 9.50.  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (423.47) ber.: C, 73.74; H, 5.00; N, 9.92%. IR:  $\nu$  2126 (st, NC)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.36–6.84 (m, 12H, Ar-H); 4.29 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1.51 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  167.4 (Ar-NC); 153.9, 130.5, 127.2, 120.9 (Ar-C); 116.2

(Ar-C-NC); 112.9 (Ar-C); 70.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 40.9 ( $\text{H}_3\text{CC}$ ); 17.3 ( $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.

### 4.3. Metallkomplexe

#### 4.3.1. fac-[(5)W(CO)<sub>3</sub>] 15

613 mg (1.2 mmol) **5** und 447 mg (1.2 mmol)  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  werden in 100 ml Methylenchlorid 12 h gerührt. Die gelbe Lösung wird zur Trockene eingedunstet, der gelb-grüne Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird an Aluminiumoxid (4% Wasser) mit Petroether:Methylenchlorid (1:1) chromatographiert. Zuerst wird unumgesetztes  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  eluiert. Die folgende gelbe Hauptfraktion wird gesammelt und die Lösungsmittel entfernt, wobei man **15** als gelbes Pulver erhält. Die beiden Isomere **15a** und **15b** konnten weder durch Chromatographie noch durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Ausbeute: 380 mg (40%).

Anal. Gef.: C, 51.89; H, 3.62; N, 5.14.  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6\text{W}$  (761.49) ber.: C, 53.63; H, 4.10; N, 5.52%. IR:  $\nu$  2132 (st, NC), 2068 (st, NC), 1931 (sst, CO), 1872 (sst, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.40–6.90 (m, Ar-H); 4.10 (t, **15a-CH}\_2\text{O}); 4.03 (t, **15b-CH}\_2\text{O}); 2.45 (sept, **15a-HC**); 1.90–1.74 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.64–1.50 ( $\text{HCCCH}_2$  + **15b-HC**) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  siehe Tabelle 1.****

#### 4.3.2. fac-[(6)W(CO)<sub>3</sub>] 16

760 mg (1.8 mmol) **6** und 640 mg  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  werden in 200 ml Methylenchlorid 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird an Aluminiumoxid (4% Wasser) mit Methylenchlorid:Petroether (1:2) chromatographiert. Gelbe Kristalle von **16** werden durch langsames Verdampfen des Methylenchlorids aus einer Methylenchlorid/Cyclohexan-Lösung erhalten. Ausbeute: 594 mg (48%).

Anal. Gef.: C, 50.96; H, 3.21; N, 6.05.  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6\text{W}$  (691.35) ber.: C, 50.38; H, 3.06; N, 6.08%. IR:  $\nu$  2142 (st, NC), 2079 (st, NC), 1937 (sst, CO), 1892 (sst, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.42–6.87 (m, 12H, Ar-H); 4.40 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1.30 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  203.7 (CO); 162.7 (Ar-NC); 156.0, 129.5, 127.3, 122.6 (Ar-C); 119.8 (Ar-C-NC); 116.8 (Ar-C); 75.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 40.6 ( $\text{H}_3\text{CC}$ ); 18.6 ( $\text{H}_3\text{C}$ ) ppm.

#### 4.4. Kristallstrukturanalyse von **6** [14\*]

Luftstabile Kristalle;  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6\text{W}$ ;  $a = 10.895(3)$ ,  $b = 15.802(4)$ ,  $c = 16.728(9)$  Å;  $\alpha = 102.49(3)^\circ$ ,  $\beta = 108.20(3)^\circ$ ,  $\gamma = 78.51(2)^\circ$ ,  $V = 2644(3)$  Å<sup>3</sup>; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $Z = 4$  (2 Moleküle pro asymmetrische Einheit);  $\rho_{\text{exp}} = 1.74$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.74$  g  $\text{cm}^{-3}$ ; Mo-K $\alpha$ -Strahlung

lung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ );  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 45.1 \text{ cm}^{-1}$ . 6895 symmetrieunabhängige Daten gemessen bei  $-100(5)^\circ\text{C}$  im  $2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ ) 2–45. Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller nicht-Wasserstoffatome (mit Ausnahme von O3B und C19B) mit anisotropen thermischen Parametern. Alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [ $d(\text{C-H}) = 0.95 \text{ \AA}$  mit  $B_{\text{eq}(\text{H})} = 1.3B_{\text{eq}(\text{C})}$ ;  $R = 3.44\%$ ;  $R_w = 4.72\%$  für 5366 absorptionskorrigierte Strukturfaktoren  $F_0^2 = 3\sigma(F_0^2)$  und 693 Variable. Die Atome O3B und C19B im Molekül B sind wahrscheinlich fehlgeordnet. Ihre Positionsparameter wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. M.T. dankt der BASF AG für ein Promotionsstipendium.

### Literatur und Bemerkungen

1 F.E. Hahn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 681; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 650.

- 2 (a) M.J. Abrams, A. Davison, A.G. Jones, C.E. Costello und H. Pang, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2798; (b) Q.-S. Li, T.L. Frank, D. Franceschi, H.N. Wagner, Jr. und L.C. Becker, *J. Nucl. Med.*, 29 (1988) 1539.
- 3 F.E. Hahn, M. Tamm, A. Dittler-Klingemann und R. Neumeier, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1683.
- 4 F.E. Hahn und M. Tamm, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 213; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 203.
- 5 F.E. Hahn und M. Tamm, *Organometallics*, 11 (1992) 84.
- 6 F.E. Hahn und M. Tamm, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1218; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1212.
- 7 G.R. Newkome, C.N. Moorefield und K.J. Theriot, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 5552.
- 8 N. Ono und A. Kaji, *Synthesis*, (1986) 693.
- 9 L.I. Krimen, *Org. Synth.*, 50 (1970) 1.
- 10 G. Skorna und I. Ugi, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 267; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 259.
- 11 Ugi und R. Meyr, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 239.
- 12 E.B. Fleischer, A.E. Gebala, A. Levey und P.A. Tasker, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3042.
- 13 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57449, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.