

Abb. 2. Für (1) gemessene und für rechteckiges (1.495 Å/1.319 Å¹¹) Singulett(S)- sowie quadratisches (1.425 Å¹¹) Triplett(T)-Cyclobutadien relativ zu den Molekül-Grundzustandsenergien berechnete Ionen-Energien. Die Abnahme der D(π₂)-Energie in (1) gegenüber Cyclobutadien (≈1.5 eV) ist eine Folge der Alkylsubstitution.

0.72 H_{nn} = 2c² β_{nn} (c=0.7, wobei c den 2p_π-AO-Koeffizienten im Basis-MO bezeichnet) für das Resonanzintegral der neu gebildeten π-Bindung β_{nn} = -1.6 eV (zum Vergleich: β_{nn} der zentralen C—C-Bindung in Butadien = -2.4 eV^[6a], β_{nn} einer aromatischen C—C-Bindung = -3.0 ± 0.2 eV^[4]). Daher erwarten wir die π₁-Ionisation bei 9.01 + 2.12 = 11.1 eV^[7]. Das energiereiche π₂-MO erklärt die guten Donor-Eigenschaften tetraalkylsubstituierter Cyclobutadiene^[8].

2. (1) besitzt – abweichend von früherer Vermutung^[9] – ein durch die Schwefelatome unbeeinflusstes [4]Annulen-π-System. Dies geht aus der guten Übereinstimmung der n-Schwefel-Ionisation bei (1) bis (3) und dem Ausschluß transannularer n/π-Wechselwirkungen in (2)^[3] hervor.

3. (1) liegt im Singulett-Molekülgrundzustand vor. Dieses Ergebnis folgt aus dem Vergleich der gemessenen Ionenenergien für (1) (vgl. Abb. 1) mit den berechneten^[10] Ionenenergien bei Ionisation des Cyclobutadien-Singulett(S)-Grundzustands S₀ einerseits und des Cyclobutadien-Triplett(T)-Grundzustandes T₀ andererseits (Abb. 2).

Für T-Cyclobutadien sollten zwei π-Ionisationen – entsprechend den Dublett(D)- und Quadruplett(Q)-Ionenzuständen D(π₂) und Q(π₁) – im Bereich niedriger Ionisierungspotentiale zu beobachten sein. Experimentell wird für (1) nur eine π-Ionisation [Bande ①, entsprechend dem Dublett-Ionenzustand D(π₂)] in diesem Bereich, wie für S-Cyclobutadien zu erwarten ist, gefunden. Demnach liegt (1) im Singulett-Molekülgrundzustand vor. Nach diesen neuen Befunden sollte die PE-Spektroskopie, auch für unsubstituiertes Cyclobutadien, die am besten geeignete Methode zur Klärung des Multiplizitätsproblems sein.

4. Der Triplett-Zustand T₀ von (1) ist bei 110°C neben dem Singulett-Zustand S₀ nicht nachweislich populiert. Dieses Ergebnis folgt aus dem Fehlen einer Schulter – entsprechend dem Q(π₁)-Ionenzustand – an der Flanke höherer Ionisierungspotentiale von Bande ①.

Nach unseren Befunden besitzt (1) ein unverfälschtes, alkylsubstituiertes [4]Annulen-π-System in elektronischem Singulett-Grundzustand.

CAS-Registry-Nummern:
(1): 40219-42-9.

Eingegangen am 15. Februar,
ergänzt am 16. Juli 1974 [Z 45]

- [1] 47. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 46. Mitteilung: [3].
[2] 3,3,7,7,10,10,14,14-Octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-dien: H. Kimling u. A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 932 (1972).

- [3] H. Schmidt, A. Schweig u. A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1974, 1471.
[4] R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt u. G. Seybold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).
[5] Gültigkeit von Koopmans-Theorem vorausgesetzt: T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).
[6] Die restliche (28%) Wechselwirkung besteht zwischen den sich diagonal gegenüberliegenden 2p_π-AOs im Cyclobutadien-Ring. Die Rechnungen in CNDO/S-Approximation [10] ergaben (für rechteckiges Cyclobutadien, 1.319 Å/1.495 Å, und mit F=SCF-Operator): <π|F|π> = -3.0 eV, <2p_π|F|2p_π>_{Bindung} = -2.1 eV und <2p_π|F|2p_π>_{diagonal} = -0.8 eV. Die prozentualen Wechselwirkungsanteile sind von der speziellen Wahl der Rechteckgeometrie weitgehend unabhängig.
[6a] M. Beez, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973).
[7] Die Werte für β_{nn} und das Ionisierungspotential der π₁-Ionisation beruhen auf der Annahme, daß die Bindungslänge der Doppelbindung von (3) in (1) weitgehend erhalten bleibt.
[8] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, Angew. Chem. 85, 1057 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1016 (1973).
[9] G. Maier u. A. Alzèrrec, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1015 (1973).
[10] CNDO/S-Rechnungen: G. Lauer, K. W. Schulte u. A. Schweig, noch unveröffentlicht.
[11] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstić, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).

Mehrkernige Oxofluoro-Anionen von Molybdän(v)^[**]

Von Rainer Mattes und Gerhard Lux^[*]

Als einziges Oxofluoro-Anion von Molybdän in der Oxidationsstufe +5 ist bisher MoOF₃⁻ bekannt^[1]. Durch Umsetzung von MoCl₅, gelöst in Tetrahydrofuran oder Wasser-Äthanol-Gemischen, mit wäßrigen Lösungen von Alkalimetallfluoriden haben wir jetzt die neuen Oxofluoromolybdate(v) (NH₄)₂MoO₂F₃ (1), NH₄MoO₂F₂·H₂O (2) und N(CH₃)₄MoO₂F₂ (3) erhalten. Wegen der Möglichkeit zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen sollten sich diese Verbindungen strukturell von den entsprechenden Molybdän-(vi)-Verbindungen unterscheiden, bei denen ausschließlich über Ecken verknüpfte Koordinationspolyeder (Oktaeder) gefunden wurden^[2,3]. Die große Zahl stark elektronegativer Liganden läßt eine besonders starke Metall-Metall-Wechsel-

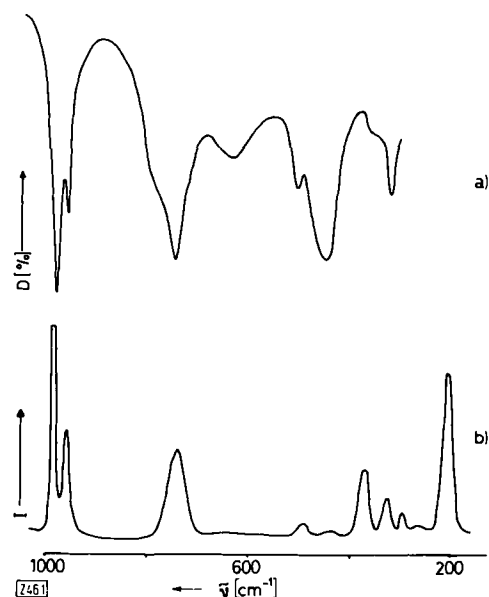


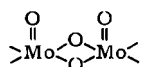
Abb. 1. IR- (a) und Raman-Spektrum (b) von (NH₄)₂MoO₂F₂·H₂O (2).

[*] Prof. Dr. R. Mattes und Dipl.-Chem. G. Lux
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9-11

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

wirkung erwarten. Von Interesse ist auch, in welchem Ausmaß die Bindung der terminalen Mo—O-Bindungen gegenüberliegenden Liganden durch den „trans-Effekt“^[4] gelockert ist – ein Effekt, der vermutlich bei biologischen Redox-Prozessen, an denen Mo^V-Komplexe beteiligt sind, eine Rolle spielt^[5]. Die IR- und Raman-Spektren der Anionen der Salze (1) bis (3) stimmen trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung weitgehend überein. Abbildung 1 gibt als Beispiel das Schwingungsspektrum von (2) wieder.

Die Banden bei 940–980 cm⁻¹ zeigen an, daß nur eines der Sauerstoffatome endständig an das Molybdänatom gebunden ist^[1]. Die breite Bande bei 750 cm⁻¹ ist nur durch Molybdän-Sauerstoff-Brückenbindungen zu erklären^[3,6]. Danach liegen in allen Verbindungen mehrkernige, über Sauerstoffatome verbrückte Komplex-Anionen vor. Wie Ba{[MoO(C₂O₄)·H₂O]₂O₂}^[7], l-Cysteinato-Komplexe von Mo^V^[8] und verdünnte wäßrige Mo^V-Lösungen^[9] enthalten die Salze (1) bis (3) somit sehr wahrscheinlich die zweikernige Dioxo-di-μ-oxo-dimolybdat(V)-Gruppe,



deren restliche Koordinationsstellen durch F⁻- oder H₂O-Liganden besetzt sind.

Magnetische Untersuchungen ergaben für (1) ein effektives magnetisches Moment von 0,58 μ_B; (2) und (3) sind diamagnetisch. Dieses Verhalten ist durch Molybdän-Molybdän-Wechselwirkungen zu erklären, wobei Diamagnetismus durch

Paarung der beiden d-Elektronen unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung erreicht werden kann^[7,10]. Auch die hohe Intensität der Bande bei 200 cm⁻¹ in den Raman-Spektren ist auf Metall-Metall-Wechselwirkungen zurückzuführen^[11]. Strukturuntersuchungen sind im Gange: (1) kristallisiert orthorhombisch mit a = 13,60, b = 7,53, c = 11,55 Å; Z = 8. (2) kristallisiert monoklin mit a = 9,33, b = 13,94, c = 7,96 Å; β = 113,3°; Z = 8.

Eingegangen am 19. Februar.
in veränderter Form am 8. März 1974 [Z 46]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52195-83-2 / (2): 52195-84-3 / (3): 52195-86-5.

- [1] P. C. H. Mitchell, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 103 (1966); D. Grandjean u. R. Weiss, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3054.
- [2] R. Mattes, G. Müller u. H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 389, 177 (1972); A. Beuter u. W. Sawodny, Angew. Chem. 84, 1099 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1020 (1972).
- [3] R. Mattes u. G. Müller, Naturwissenschaften 60, 550 (1973).
- [4] W. R. Scheidt, Inorg. Chem. 12, 1758 (1973); H. Rieskamp u. R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 205 (1973).
- [5] Vgl.: A. Kay u. P. C. H. Mitchell, J. C. S. Dalton 1973, 1388; zit. Lit.
- [6] R. M. Wing u. K. P. Callahan, Inorg. Chem. 8, 971 (1969).
- [7] F. A. Cotton u. S. M. Morehouse, Inorg. Chem. 4, 1377 (1965).
- [8] J. R. Knox u. C. K. Prout, Acta Crystallogr. B 25, 1857 (1969); M. G. B. Drew u. A. Kay, J. Chem. Soc. A 1971, 1846.
- [9] M. Ardon u. P. Pernich, Inorg. Chem. 12, 2484 (1973).
- [10] D. H. Brown, P. G. Perkins u. J. J. Stewart, J. C. S. Dalton 1972, 1105.
- [11] J. San Filippo u. H. J. Sniadoch, Inorg. Chem. 12, 2326 (1973).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Stoffwechsel und Funktion von Alkaloiden in Pflanzen berichtet T. Robinson. Alkaloide sind keineswegs inerte Endprodukte des Stoffwechsels, sondern werden mit z. T. erheblicher Geschwindigkeit ab- und aufgebaut. Die Abbauprodukte und die Abbauewege sind in den meisten Fällen nicht bekannt. Für die gängige Vorstellung, daß die Alkaloide eine Schutzfunktion ausüben, gibt es bisher erst sehr wenige Beweise. [Metabolism and Function of Alkaloids in Plants. Science 184, 430–435 (1974); 61 Zitate]

[Rd 713 –L]

Basenkatalysierte C—C-Additionsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, bei denen Alkalimetalle und Organoalkalimetall-Verbindungen, vereinzelt auch K-tert.-Butanolat, als Katalysatoren dienen, behandelt – unter Ausschluß von Additionsreaktionen, die zu Makromolekülen führen – H. Pines in einem Überblick. Die Oligomerisierung einfacher Olefine durch Alkalimetall in Gegenwart eines Promotors wie Anthracen gelang erstmals 1956. Besprochen werden die Dimerisierung von Propen, Isopren, Styrol, Dihydronaphthalin, die Reaktion von Propen mit Butenen sowie die Olefinäthylierung mit Äthylen. Es können zwei oder mehr Moleküle eines Kohlenwasserstoffs, mit oder ohne Hydrideliminierung, unter Bildung von

C—C-Bindungen miteinander reagieren. Intramolekulare Cyclisierungen offenkettiger und cyclischer Alkene und Alkine (z. B. 1,3,8,10-Cyclododecatetraen → Biphenylen durch K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol bei Raumtemperatur) verlaufen ebenfalls unter Katalyse starker Basen. Alkylarene mit benzyli-schem Wasserstoff reagieren unter Verlängerung der Alkylgruppe. Konjugierte Diene liefern Alkenylarene. Promotoren sind entbehrlich, wenn die Substrate leicht Alkalimetallverbindungen geben. [Base-Catalyzed Carbon-Carbon Addition Reactions of Hydrocarbons. Synthesis 1974, 309–327; 48 Zitate]

[Rd 714 –M]

Synthese und präparative Verwendung von Metallderivaten primärer und sekundärer Arsane, Stibane und Bismuthane behandeln zusammenfassend G. O. Doak und L. D. Freedman. Die Reaktion dieser Arsenide, Stibide und Bismuthide mit organischen Halogenverbindungen ist eine wichtige Herstellungsmethode für tertiäre Arsane, Stibane und Bismuthane. Diese Metallderivate eignen sich auch zur Synthese von Verbindungen mit kovalenten Bindungen zwischen Arsen oder Antimon und Si, Ge, Sn oder Pb. Behandelt werden u. a. die Spaltung von Triarylarsanen, Triarylstibanen, Diarsanen und Bis(diarylarsen)-oxiden mit Alkalimetallen. Die Metallderivate werden aus sekundären Arsanen und Stibanen mit Organolithium-Verbindungen oder Alkalimetallen dargestellt; analog reagieren primäre Arsane mit Na, K oder Organolithium-Reagens. Ferner werden Umsetzungen von Halogenarsanen, -stibanen und -bismuthanen mit Alkalimetall sowie solche von den Alkalimetallarseniden M₃As und (M₂As)₂ oder den Alkalimetallsti-