

Die Stammverbindung **4c** reagiert – wie Pelter et al.^[4] fanden – nach Deprotonierung mit Elektrophilen in aprotischem Medium am γ -Kohlenstoffatom oder am Carbonylsauerstoffatom. Überraschenderweise erhielten wir aus **4a** und **4b** nach Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) und Umsetzung mit CH_3OD , CH_3I oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ die α -substituierten Produkte **8aA–8aC** bzw. **8bA–8bC**. Diese Produkte könnten auch aus den γ -deprotonierten Spezies **5a** und **5b** über **7aA–7aC** bzw. **7bA–7bC** entstehen. Um diesen Weg auszuschließen, wurde **8bA** deprotoniert und mit Propionaldehyd umgesetzt; nach Aufarbeitung mit D_2O war nur **8bC**, jedoch kein **8bC-d₁**, entstanden. Es muß deshalb eine direkte Lithiierung von **4a** und **4b** zu **6a** bzw. **6b** angenommen werden. Der rasche H/D-Austausch in basisch-protonischem Medium wurde durch die Bildung von **4b-d₂** aus **4b** in NaOMe/MeOD bewiesen.

Die Untersuchungen zeigen, daß im System LDA/THF die kinetische Acidität des α -Vinylprotons von **4a** und **4b** größer ist als die des carbonylaktivierten γ -Methylenprotons, obwohl bei Abstraktion des letzteren die resonanzstabilisierten Oxa-pentadienyl-Anionen **5a** bzw. **5b** entstehen würden. Dieser Befund unterstreicht die Bedeutung der direkten Deprotonierbarkeit von vinylischen Methingruppen, die induktiv aktiviert sind; wichtig ist sicherlich auch, daß die metallierte Spezies intramolekular komplexiert werden kann^[11].

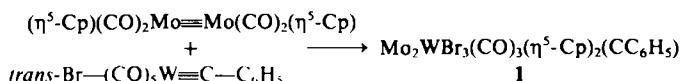
Eingegangen am 30. März 1982 [Z 172]
Das vollständige Manuskript dieser Arbeit erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1398–1403

- [1] R. R. Schmidt, J. Talbiersky, P. Russegger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4273.
- [2] O. Miyata, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1793.
- [3] N. G. Clemo, G. Patterson, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 585.
- [4] a) A. Pelter, M. T. Ayoub, J. Schultz, R. Hänsel, D. Reinhardt, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1627; b) A. Pelter, R. Al-Bayati, W. Lewis, *ibid.* 23 (1982) 353.

„Synthese nach Plan“ einer Alkylidin-überdachten trinuklearen (Mo, Mo, W) Cluster-Verbindung**

Von F. Albert Cotton* und Willi Schwotzer

Methoden zum Aufbau von Cluster-Verbindungen aus vorgewählten Metallatomen (Synthese nach Plan) sind noch rar. Dies trifft besonders auf die „elektronenarmen Dreikern-Cluster“^[1] zu (vgl. auch^[2,3]). Wir berichten hier über eine Synthese nach Plan für eine Heterometall-Clusterverbindung aus Mo- und W-Atomen in relativ hohen Oxidationsstufen (im Mittel 10/3), deren Metall-Dreiring von einer Alkylidin-Gruppe ($\geqslant \text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$) überdacht („capped“) wird. Die neue Verbindung **1** wurde hinreichend charakterisiert (NMR, IR) und ihre Struktur röntgenographisch gesichert. Die Herstellungsmethode ist ein Musterbeispiel für andere derartige Synthesen.



Das der Reaktion^[4] zugrundeliegende Prinzip besteht in der Addition einer $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung an eine $\text{M}'\equiv\text{CR}$ -Bin-

dung, wobei eine tetraedrische Clusterverbindung des Typs $\text{M}_2\text{M}'\text{C}$ entsteht^[5].

Der tatsächliche Reaktionsverlauf ist jedoch komplizierter, wie aus den unterschiedlichen Br/W-Verhältnissen in Produkt (3 : 1) und Edukt (1 : 1) hervorgeht. Bei den Untersuchungen wurde auch CO-Eliminierung beobachtet.

Das Reaktionsprodukt **1** kann nach chromatographischer Reinigung als braunschwarze, mäßig luftempfindliche Kristalle isoliert werden (Ausbeute 20%). Der Festkörper enthält diskrete Moleküle (Fig. 1). Im Molekül sind die beiden Mo-Atome und das W-Atom direkt zu einem gleichschenkligen Dreieck verknüpft, das von einer Benzylidin-Gruppe durch drei C—M-Bindungen überdeckt ist. Auf der entgegengesetzten Seite der Mo_2W -Ebene befinden sich eine die Mo—Mo-Bindung überbrückende CO-Gruppe sowie die beiden Br-Atome über den W—Mo-Bindungen. Drei weitere Liganden (Br, 2CO) vervollständigen das verzerrte Koordinationsoktaeder am Wolframatom. Die $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden an den Molybdänatomen können formal als je drei wechselseitig *cis*-stehende Liganden auf oktaedrischen Koordinationsplätzen dieser Atome betrachtet werden. Die Struktur gehört daher dem gleichen Typ an wie die bekannten^[1] Anionen $[\text{Mo}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$, $[\text{W}_3\text{O}_4\text{I}_9]^{5-}$ sowie weitere Dreikern-Clusterverbindungen aus der Chemie von Mo^{IV} in wässriger Lösung.

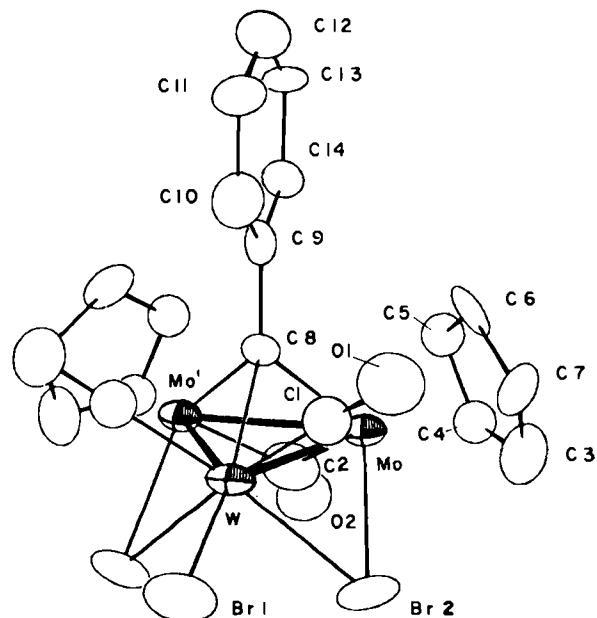


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der molekularen Struktur von **1**. Der Metallcluster Mo_2W wurde durch stärker ausgeprägte Linien akzentuiert.

Wichtige Bindungslängen sind: Mo—Mo 276.6(3), Mo—W 264.7(2), Mo—CPh 198(1), W—CPh 215(2) pm. **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit $Z=4$; jedes Molekül weist eine kristallographische Spiegelebene auf, in welcher sich das W-Atom, μ-CO, das terminale Br-Atom sowie die gesamte Benzylidin-Gruppe befinden. Ordnet man die Oxidationszahlen – 1 für Br und C_6H_5 , – 2 für μ-CO und – 3 für CPh zu, so verbleiben acht Elektronen für den Mo_2W -Cluster. Nach früheren Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in Clusterverbindungen dieses Strukturtyps^[3] resultiert daraus ein Satz von drei Einfachbindungen, während die übrigen beiden Elektronen delokalisierte symmetrische MOs mit leicht antibindendem Charakter (in bezug auf den Mo_2W -Ring) besetzen.

Eingegangen am 15. März 1982 [Z 149]

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. W. Schwotzer

Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

- [1] Übersicht: A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875.
[2] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, B. W. S. Kolthammer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5779 und zit. Lit.
[3] B. E. Bursten, F. A. Cotton, M. B. Hall, R. C. Najjar, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 302.
[4] Umsetzung der Reaktanden im Molverhältnis 1:1, Tetrahydrofuran (THF), 12 h, Raumtemperatur; Chromatographie an Silicagel (Toluol/THF).
[5] Ähnliche Reaktionen wurden von F.G.A. Stone et al. untersucht; F.G.A. Stone, persönliche Mitteilung.

NEUE BÜCHER

Modern Hot Atom Chemistry and Its Applications. Von T. Tominaga und E. Tachikawa. Inorganic Chemistry Concepts 5. Springer-Verlag, Berlin 1981. VIII, 154 S., geb. DM 98.00.

Die Chemie heißer Atome ist tot, es lebe die Hot Atom Chemistry, die moderne und ihre Anwendungen, versteht sich, zumindest suggeriert dies der Titel des Buches. Bei genauerem Hinsehen muß der Leser allerdings feststellen, daß die Moderne Anfang der siebziger Jahre endet, und daß sich die Anwendungen bescheiden ausnehmen. Dies ist nicht die Schuld der Autoren. Die Hot Atom Chemistry war bereits Ende der sechziger Jahre kein eigenständiges, einheitliches Arbeitsgebiet mehr, und das, was zukunfts-trächtig war, ist inzwischen weitgehend in die physikalische Chemie, die Festkörperchemie, die Strahlenbiologie oder die Markierungsschemie abgewandert.

Neues erwartet man bei den experimentellen Techniken, aber gerade dieses Kapitel enttäuscht. Ein modernes Buch über HAC sollte z. B. den Atom- und Molekularstrahltechniken mehr als zwei Seiten widmen. Enttäuschend ist auch die Abhandlung über radiochemische Trennverfahren zur Erfassung der bei der Kernrückstoßmethode letztlich entstehenden stabilen markierten Endprodukte. Die Chromatographie ist hier auf dem Stand von 1965 stehengeblieben. Neuere Techniken, z. B. die der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, werden nicht erwähnt.

Kernstück des Buches bildet das Kapitel „Characteristics of Hot Atom Reactions“. Insgesamt ist vor allem der Teil über die Reaktionen heißer Tritium-, Halogen-, Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Phosphoratome didaktisch klar und kohärent abgehandelt. Nützlich wäre an dieser Stelle ein Vergleich mit den Reaktionen der entsprechenden thermischen Atome gewesen, zumal heute zahlreiche thermo-, photo- und strahlenchemische Untersuchungen vorliegen, die Ähnlichkeiten und Unterschiede der Chemie heißer und thermischer Atome deutlich machen. Zu kurz kommt auch der Teil „Solid Phase Hot Atom Reactions“.

Beim Kapitel „Application of Hot Atom Chemistry and Related Topics“ liegt die Betonung offensichtlich auf „Related Topics“, denn es fällt schwer, Themen wie Laser-Iso-topentrennung oder NEET (Nuclear Excitation by Electron Transition) in den HAC-Kasten zu zwängen. Unverständlich ist bei dieser Ausweitung des HAC-Begriffes, warum die Myonium-, nicht aber die Positronium-Chemie behandelt wird. Auch in der Energieforschung gibt es natürlich HAC-Probleme, aber sie spielen eine untergeordnete Rolle, und die Beispiele beweisen es. Allerdings hätte man sie auch günstiger auswählen können, insbesondere im Falle der Kernfusion. Insgesamt jedoch ist das Vorhaben der Autoren, die vielfältigen Beziehungen der HAC zu anderen Forschungsrichtungen aufzuzeigen, sicherlich lobenswert und weitgehend gelungen, und die Bedeutung der HAC wird sichtbar, ob es sich nun um Beiträge zum unimolekularen Zerfall hochangeregter Produkte, um das

Studium von Selektivität und Reaktivität unsolvatisierter Zerfallsionen, um Verfahren zur schnellen Markierung kurzlebiger Radionuclide oder um den radioaktiven Zerfall und die chemischen Konsequenzen des Auger-Effektes in Biomolekülen als Ansatz für eine selektive Strahlenbiologie handelt. Aber all dies wird nur kurz gestreift, sozusagen zur Anregung, niemand wird ganz auf seine Kosten (DM 98!) kommen, am ehesten noch der Hot-Atom-Chemiker selbst. Doch das Buch erscheint entweder fünf Jahre zu spät, oder aber es hätte sehr viel ausführlicher sein müssen.

Gerhard Stöcklin [NB 563]

NMR of Chemically Exchanging Systems. Von J. I. Kaplan und G. Fraenkel. Academic Press, New York 1980. XI, 165 S., \$ 19.50.

Das vor etwa 50 Jahren durch Johann (John) von Neumann eingeführte Konzept einer quantenmechanischen Dichtematrix gilt in weiten Kreisen als ein Kapitel für Fortgeschrittene. Abgesehen von den klassischen Werken Abragams und Slichters, von Physikern für Physiker geschrieben, hat das Konzept in die Lehrbücher der NMR-Spektroskopie nur selten Eingang gefunden; unter denen, die sich an Chemiker wenden, lassen sich viele nicht einmal zu einer Erwähnung herab. Und das, obwohl der Dichtematrix-Formalismus für ein echtes Verständnis von Relaxations- und Austausch-Phänomenen in der NMR-Spektroskopie nicht nur unentbehrlich ist, sondern darüber hinaus unter Einsatz von Standard-Rechenprogrammen routinemäßig angewendet wird, insbesondere auf Austauschprobleme. Eine Monographie, die den Anspruch erhebt, diese Lücke zu füllen, muß als eine willkommene Ergänzung der einschlägigen Lehrbuchliteratur begrüßt werden.

Vorausgesetzt, daß sie dem Anspruch gerecht wird. Der überwältigende Eindruck beim ersten Durchblättern ist der einer überwiegend formalen Abhandlung. Etwa 70% einer typischen Seite im Hauptteil des Textes, der sich in erster Linie mit Austausch befaßt, mit einem Kapitel über Relaxation als Dreingabe, wird von mathematischen Symbolen eingenommen; insgesamt findet man nicht weniger als 1045 Gleichungen auf 162 Seiten zusammengedrängt. Vermutlich gibt es Leser, die ein derartiges Schwelen in Formalismus in Entzücken versetzt, aber man fragt sich nach ihrer Häufigkeit. Den typischen Bedürfnissen eines Nichtspezialisten wäre nach Meinung des Rezensenten durch eine gedrängte Darstellung, die sich auf die Herausarbeitung der logischen Transparenz der Theorie konzentriert, besser gedient. Eine solche kompakte und moderne Formulierung ist in der Tat verfügbar, aber die Autoren haben es vorgezogen, ihren eigenen Neigungen zu folgen.

Als unvermeidliche Folge dieser starken Betonung des Formalismus wird mit dem physikalischen Gehalt der Theorie und ihren Anwendungen kurzer Prozeß gemacht.