

Eine geordnete Kristallstruktur käme im vorliegenden Fall nur dann in Frage, wenn man annimmt, daß die untersuchten Kristalle nicht aus dem Secododecahedren **1** bestehen, sondern aus dem hochsymmetrischen Dodecahedran **2**^[1]. Gasförmiges **2** hat die Symmetrie I_h ^[2a,3], deren höchstmögliche kristallographisch erlaubte Untergruppe T_h ist. Zunächst hatten wir in der Tat eine geordnete Struktur angenommen, ein Dodecahedran-Kristallstrukturmodell auf der Basis einfacher strukturchemischer und geometrischer Kriterien in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}$ konstruiert und durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen einem Satz von 68 bei Raumtemperatur gemessenen Intensitäten ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung; $\sin \theta/\lambda < 0.48 \text{ \AA}^{-1}$) optimal angepaßt. Der abschließende R -Wert betrug 0.048 ($R_w = 0.051$; $w = 1/\sigma^2(F_0)$; C anisotrop, H isotrop verfeinert)^[4]. Es sei angemerkt, daß direkte Methoden in späteren Testrechnungen ebenfalls geeignete Dodecahedran-Strukturmodelle lieferten. Die sehr plausiblen Ergebnisse der Verfeinerung sind in Figur 1 dargestellt und entsprechen durchaus den Erwartungen für die Kristallstruktur eines in guter Näherung kugelförmigen Kohlenwasserstoffs: hochsymmetrische Raumgruppe, hohe Molekülsymmetrie, (kubisch) dichteste Kugelpackung, relativ starke thermische Bewegung im Kristall und daher etwas verkürzte CC-Bindungslängen^[4].

Atome jeweils parallel einer Dodecaeder-Kante verläuft. Eine über diese Orientierungen gemittelte Struktur unterscheidet sich nur geringfügig von Dodecahedran.

Diese Erfahrungen mögen als warnendes Beispiel dafür dienen, daß ein befriedigender R -Wert und selbst physikalisch sehr plausible strukturelle Ergebnisse nicht immer vor Irrwegen bei Kristallstrukturanalysen bewahren.

Eingegangen am 28. Oktober 1982 [Z 189]

- [1] R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4503. Ich danke Prof. L. A. Paquette, Columbus, OH, für Kristalle von **1**.
- [2] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121.
- [3] O. Ermer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 411.
- [4] Die verfeinerten Parameter des an die Intensitätsdaten des Secododecahedrens **1** angepaßten Dodecahedran-Strukturmodells (Symmetrie T_h) sind für das C-Atom auf einer dreizähligen Achse C(3): $x=y=z=0.1131(2)$; $U_{11}=U_{22}=U_{33}=0.145(2)$, $U_{12}=U_{13}=U_{23}=-0.017(2) \text{ \AA}^2$, für das C-Atom auf einer Spiegelebene C(m): $x=0.1848(3)$, $y=0$, $z=0.0698(3)$; $U_{11}=0.119(3)$, $U_{22}=0.173(4)$, $U_{33}=0.150(3)$, $U_{12}=U_{23}=0$, $U_{13}=-0.020(2) \text{ \AA}^2$. Entsprechend resultiert für H(3): $x=y=z=0.155(3)$; $U_{11}=0.20(2) \text{ \AA}^2$, für H(m): $x=0.267(5)$, $y=0$, $z=0.090(4)$; $U_{11}=0.22(2) \text{ \AA}^2$. Die Abweichungen dieser (gemittelten) Struktur von der Symmetrie I_h sind gering, wie man das für das relativ starre Dodecahedran-Molekül erwarten würde [1, 2a, 3]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50312, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] L. A. Paquette, persönliche Mitteilung.

Synthese und Struktur von μ_2 -Oxobis(chloro(tetra-*p*-tolylporphyrinato)molybdän(IV)), einem Komplex mit zentraler $Mo^{IV}-O-Mo^{IV}$ -Einheit

Von Jocelyne Colin, Bernard Chevrier, André De Cian und Raymond Weiss*

Zweikernige Molybdänkomplexe mit Mo^V-O-Mo^V -Brücke sind häufig, von solchen mit Mo^V-O-Mo^{IV} -Brücke kennt man erst zwei^[1]; bisher wurde noch kein Komplex mit $Mo^{IV}-O-Mo^{IV}$ -Brücke strukturell charakterisiert. Wir konnten jetzt $[Cl(TTP)Mo-O-Mo(TTP)Cl]$, TTP = *meso*-Tetra(*p*-tolyl)porphyrinat(2-), kristallin isolieren und seine Struktur sowie sein bemerkenswertes magnetisches Verhalten untersuchen.

Der neuartige Komplex entsteht bei der raschen Reaktion von $MoCl_2(TTP)^{[2]}$ mit *N*-Phenylhydroxylamin im Überschuß, wenn dem Lösungsmittel Toluol geringe Anteile Pyridin zugegeben werden. Im IR-Spektrum der luftempfindlichen roten Verbindung erscheint eine mittelstarke Bande bei 730 cm^{-1} , die wir dem μ_2 -Oxoliganden zuordnen. Die entsprechenden Banden von $Mo_2O_3(TPP)$ und $Mo_2O_3(OEP)$ erscheinen bei 615 bzw. 630 cm^{-1} ^[3] (TPP bzw. OEP = Tetraphenyl- bzw. Octaethylporphyrinat(2-)), und die Bande des Mo^V/Mo^{IV} -Komplexes $[Mo_2O(S_2CNET_2)_6]BF_4$ wurde bei 655 cm^{-1} beobachtet^[1]. Eine intensive Bande bei 280 cm^{-1} gehört zur $MoCl$ -Streckschwingung^[2]. Das UV/VIS-Spektrum zeigt vier Absorptionsbanden: $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 5.90 (3.50)$, $5.54 (4.11)$, $5.08 (3.88)$, $430 \text{ nm} (5.35)$.

Erstaunlicherweise folgt die magnetische Suszeptibilität dem Curie-Gesetz zwischen 4.2 und 293 K. Das magneti-

* Prof. Dr. R. Weiss, Dr. J. Colin, Dr. B. Chevrier, Dr. A. De Cian
Laboratoire de Cristallographie et de Chimie Structurale (E.R.A. 08)
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

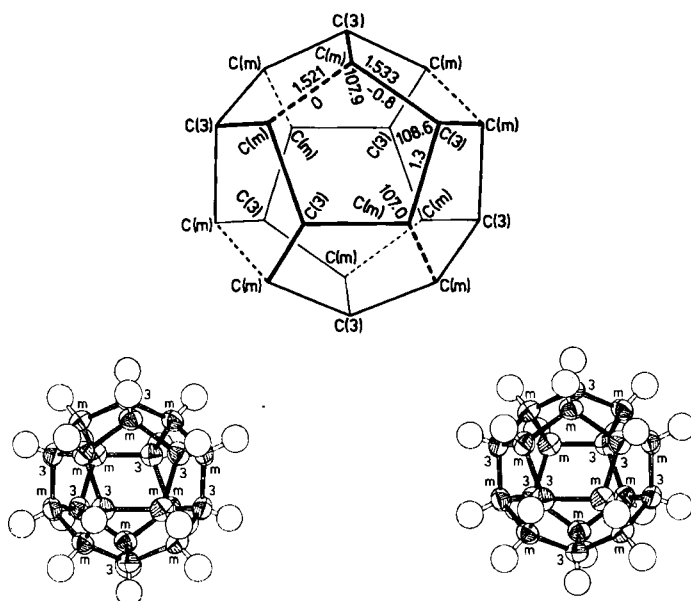


Fig. 1. Geometrie (oben; geschätzte Standardabweichungen für Längen bzw. Winkel und Torsionswinkel formal ca. 0.004 \AA bzw. 0.3°) und Temperaturbewegung (unten; 10%-Ellipsoide) des mit den Raumtemperatur-Intensitäten des Secododecahedrens **1** verfeinerten Dodecahedran-Modells. Die auf den dreizähligen Achsen liegenden C-Atome sind mit C(3), die auf den Spiegelebenen mit C(m) bezeichnet. Die C(m)-C(m)-Bindungen sind in der oberen Darstellung gestrichelt, um die T_h -Symmetrie zu verdeutlichen [4].

Aufgrund chemischer Zweifel^[5] an der kristallographischen Identifizierung der Substanz als Dodecahedran **2** wurde nach den Intensitätsmessungen von einem Bruchstück des hierfür verwendeten Kristalls ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen und eindeutig sichergestellt, daß der Kristall – wie ursprünglich vorausgesetzt – aus Secododecahedren **1** bestand^[5]. Die Kristallstruktur von **1** ist demnach bei Raumtemperatur in einer Weise fehlgeordnet, daß sie sich gut mit einem Strukturmodell von **2** beschreiben läßt. Vermutlich nimmt das beinahe noch kugelförmige **1** im Kristall statistisch 30 bevorzugte Orientierungen ein, wobei die Verbindungslinie der Methylen-C-

sche Moment ($\mu_{\text{eff}} = 2.82 \mu_B$ pro Mo-Atom) weist auf eine „high spin“- d^2 -Elektronenkonfiguration ohne magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Mo^{IV} -Zentren über die Oxo-Brücke. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{TPP})$ und $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OEP})$ verhalten sich ähnlich^[3].

Einkristalle von $[\text{MoCl}(\text{TTP})_2]_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ unter Luftausschluß erhalten. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[4] (vgl. Figur 1) bietet kaum Überraschendes (vgl. ^[5a]).

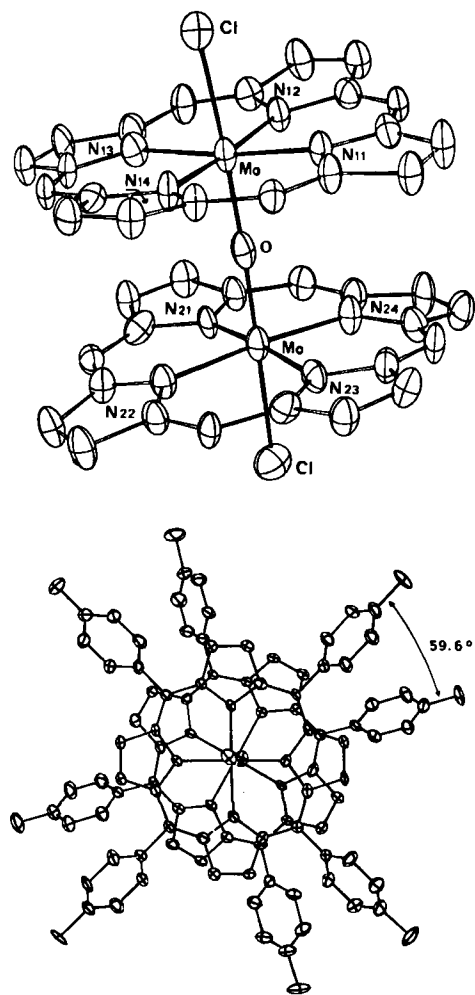


Fig. 1. Struktur des Zweikernkomplexes $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{TTP})_2]_2\text{O}$ im Kristall; oben: ohne Tolygruppen, unten: Blickrichtung entlang der MoOMo -Achse.

Beide Mo-Atome sind um 0.08 \AA aus der N_4 -Ebene ihrer TTP-Liganden in Richtung Brücken-O-Atom verschoben, der Abstand zwischen den besten Ebenen (24 Atome) der Chelatringe beträgt 4.007 \AA . Wie bei den anderen TPP- und TTP-Komplexen mit $-\text{O}-$ ^[5a], $-\text{N}-$ ^[5b] und $=\text{C}-$ ^[5c] als Brückenliganden führt die Annäherung der beiden Ringe zu einer gestaffelten Konformation (Torsionswinkel 59.6°) und zu kleinen Diederwinkeln zwischen den Substituentenringen an der Peripherie und den Porphyrinringen ($50-62^\circ$). Beide Porphyrinringe sind signifikant nichtplanar (Quasi- D_{2d} -Faltung). Die Mittelwerte der wichtigsten Abstände sind: $\text{Mo}-\text{N}$ $2.080(6) \pm 0.019 \text{ \AA}$, $\text{Mo}-\text{O}$ $1.851(6) \pm 0.006 \text{ \AA}$, $\text{Mo}-\text{Cl}$ $2.407(3) \pm 0.007 \text{ \AA}$; der MoOMo -Winkel beträgt $177.5(3)^\circ$.

Auf welchem Wege die MoOMo -Verknüpfung zustandekommt, ist noch ungeklärt. Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstehen aus N -substituierten Hydroxyl-

aminen und $\text{FeCl}(\text{TPP})$ einkernige Nitrosokomplexe $[\text{Fe}(\text{py})(\text{RNO})(\text{TPP})]^{[6]}$.

Eingegangen am 18. Oktober 1982,
in veränderter Fassung am 19. Januar 1983 [Z 180]

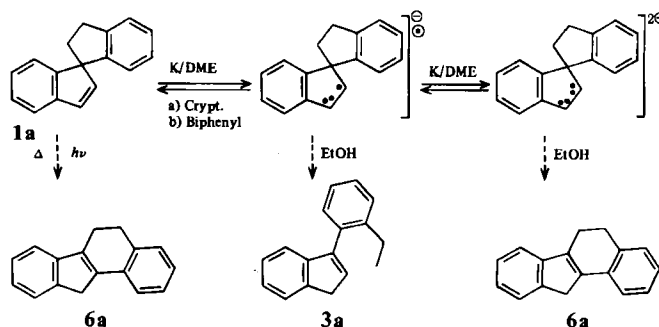
- [1] J. A. Broomhead, M. Sterns, C. G. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1262 und zit. Lit.
- [2] T. Diebold, B. Chevier, R. Weiss, *Angew. Chem.* 89 (1977) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 788; *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1193.
- [3] J. W. Buchler, K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 1073.
- [4] Monoklin, $\text{C}2/c$, $a = 29.233(8)$, $b = 16.872(6)$, $c = 37.980(10) \text{ \AA}$, $\beta = 108.88(8)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.339 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$; 6319 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$, $2\theta < 114^\circ$), $R_1 = 0.069$, $R_2 = 0.095$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50343, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) B. C. Schardt, F. J. Hollander, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3964; J. F. Johnson, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1280 und zit. Lit.; b) W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6623; c) V. L. Coedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 607.
- [6] D. Mansuy, P. Battioni, J. C. Chottard, M. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6441.

Können Radikale pericyclische Reaktionen eingehen? Modellreaktionen zur Elektronen-Transfer-induzierten Valenzisomerisierung von 1-Arylindenen**

Von Herbert Kiese*^{*}

Pericyclische Radikalreaktionen sollten nach theoretischen Vorhersagen verboten sein, da sie dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital- und Spinsymmetrie zuwiderlaufen^[5]. Doch trotz Verbots konnten schon zahlreiche Beispiele für Elektronen-Transfer(ET)-induzierte Valenzisomerisierungen beobachtet werden, die nach übereinstimmender Ansicht der Autoren über Radikalanionen verlaufen und als pericyclische Reaktionen aufzufassen sind^[7]. Diese widersprüchliche Situation fordert dazu heraus, ET-induzierte Valenzisomerisierungen genauer zu untersuchen.

Als erstes Beispiel wählten wir die sigmatrope [1,5]-Verschiebung bei 1-Arylindenen, die oxidativ (anodisch), thermisch, photochemisch und reduktiv (kathodisch) induziert werden kann und so einen Vergleich verschiedener Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen ermöglicht (Schema 1).



Schema 1. Thermische, photochemische und ET-induzierte Reaktionen von 2',3'-Dihydro-1,1'-spirobiinden **1a**. DME = 1,2-Dimethoxyethan; Crypt. = [2,2,2]Cryptand.

*] Priv.-Doz. Dr. H. Kiesele
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.